

Manipulation der elektronischen Eigenschaften von Graphen und Goldinseln in Moiré-Mustern

Dissertation

zur Erlangung des Grades
des Doktors der Naturwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
der Universität des Saarlandes

von
Anne Holtsch

Saarbrücken
2019

Tag des Kolloquiums: 17. Mai 2019

Dekan: Prof. Dr. Guido Kickelbick

Berichterstatter: Prof. Dr. Uwe Hartmann, Prof. Dr. Roland Bennewitz

Akad. Mitarbeiter: Dr. Elke Neu-Ruffing

Vorsitz: Prof. Dr. Jürgen Eschner

Zusammenfassung

Zweidimensionale Materialien wie Graphen zeichnen sich durch Eigenschaften aus, die sie interessant für neue und nanoskalige Anwendungen machen. In Graphen sind die geometrische und elektronische Struktur miteinander verknüpft. Die Auswirkungen von periodischen Deformationen, sogenannten Moiré-Mustern, des Graphens auf die elektronischen Eigenschaften wurden untersucht. Rastertunnelmikroskopie erlaubt atomare Auflösung und die Charakterisierung des Moiré-Musters. Mittels Rastertunnelspektroskopie kann man die Variation der elektrischen Eigenschaften des Graphens auf verschiedenen Substraten auf einer Längenskala von weniger als einem Nanometer messen. Dadurch kann innerhalb des Moiré-Musters die unterschiedliche Stärke der Hybridisierung zwischen dem Rhodium-Substrat und dem Graphen gemessen werden. Diese Hybridisierung hängt stark vom Abstand zwischen Graphen und Rhodium ab. Moiré-Muster können auch als Schablone für die Erzeugung von Metallinseln mit Durchmessern von wenigen Nanometern verwendet werden. Die Auswirkungen der Abstandsänderung zwischen Graphen und Substrat wirken bis in adsorbierte Metallinseln hinein. Eine induzierte Potentialdifferenz zwischen Graphen und Metallinsel durch den Materialkontakt führt zu der Beobachtung von Einzelelektronentunneln. Die Untersuchungen zeigen, dass eine Funktionalisierung des Graphens damit möglich ist und sie stellen einen Ansatz für die Fertigung nanoskaliger Bauelemente dar.

Abstract

Two-dimensional materials such as graphene are characterized by properties that make them interesting for new and nanoscale applications. In graphene the geometric and electronic structures are linked. The effects of periodic deformations, so-called Moiré patterns, of graphene on the electronic properties were investigated. Scanning tunneling microscopy allows atomic resolution and the characterization of the Moiré pattern. Scanning tunneling spectroscopy can be used to measure the variation in the electrical properties of graphene on a length scale of less than one nanometer. Moiré patterns can be used to locally measure the different levels of hybridization on substrates that interact strongly with the graphene. This influence is strongly related to the distance between graphene and substrate. Moiré patterns can also be used as a template for the production of metal islands with diameters of a few nanometers. The effect of the change in the distance between the graphene and the substrate affects the metal islands. An induced potential difference between graphene and metal island due to the materials contact leads to the observation of single electron tunneling. The investigations show that a functionalization of the graphene is possible and is an approach for the fabrication of nanoscale components.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	xi
Abkürzungsverzeichnis	xiii
1. Einleitung	1
2. Graphen	5
2.1. Struktur des Graphens	5
2.2. Besonderheit der Ladungsträger	7
2.3. Synthese	8
2.3.1. Exfoliation	8
2.3.2. Synthese von Graphen auf HOPG	9
2.3.3. Chemische Gasphasenabscheidung	9
2.3.4. Synthese von Graphen auf Rh(111) für die Untersuchung von Moiré-Gittern	10
2.3.5. Synthese von Graphen auf Rh(111) für die Untersuchung von Goldinseln	12
2.3.6. Aufbringen der Goldinseln	12
2.3.7. Synthese von Graphen auf Cu(111)	13
2.3.8. Synthese von Graphen auf Cu-Folie	13
2.3.9. Synthese von Graphen auf SiO ₂	13
3. Rastertunnelmikroskopie	15
3.1. Lokale Zustandsdichte	15
3.2. Tunneleffekt im STM	16
3.3. Messprinzip	17
3.4. Rastertunnelspektroskopie	19
3.4.1. $I(V)$ -Messung	19
3.4.2. Korrektur der thermischen Drift	19
3.4.3. dI/dV -Messung	20
3.4.4. $Z(V)$ -Messung	21
3.4.5. Energieauflösung	21
3.5. Spitzenherstellung	21
3.6. Dichtefunktionaltheorie	22

Inhaltsverzeichnis

4. Deformation des Graphens in STM-Messungen	25
4.1. Welligkeit	25
4.2. Falten	27
5. Moiré-Muster und ihr Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften von Graphen	29
5.1. Geometrie des Moiré-Gitters	29
5.2. Moiré-Muster durch unterschiedliche Gitterkonstanten	31
5.2.1. Strukturelle Informationen durch STM-Messungen	32
5.2.2. Elektronische Struktur aus STS-Messungen	34
5.3. Moiré-Muster durch gegenseitige Rotation atomarer Gitter	36
5.3.1. Strukturelle Informationen durch STM-Messungen	39
5.3.2. Moiré-Muster in zweilagigem gr/HOPG	40
5.3.3. Elektronische Struktur aus STS-Messungen	42
5.4. Moiré-Muster durch unterschiedliche Gitterkonstanten und Rotation der Gitter	43
5.4.1. Graphen auf stark wechselwirkenden Übergangsmetallen	44
5.4.2. Graphen auf schwach wechselwirkenden Übergangsmetallen	46
6. Elektronische Eigenschaften von Au-Inseln in Moiré-Mustern	49
6.1. STM-Messung an Au-Inseln auf Graphen	49
6.2. Durch Au-Insel induzierte Kontrastinversion	51
6.3. Einzelelektronentunneln	53
6.4. Elektronische Eigenschaften von zweidimensionalen Au-Inseln	54
7. Zusammenfassung	61
A. Anhang: Bestimmung der Lage der Au-Inseln auf dem Moiré-Gitter	63
B. Anhang: Abstände der Coulomb-Stufen für Au-Inseln verschiedener Durchmesser	65
Literaturverzeichnis	69
Danksagungen	89

Abbildungsverzeichnis

2.1. Kohlenstoffallotrope	5
2.2. Grapheneinheit zelle	6
2.3. Bandstruktur von Graphen	7
2.4. XPS- und LEED-Messung von gr/Rh(111)	11
3.1. Schema der Wellenfunktionen an einer STM-Spitze	18
4.1. STM-Messung an gr/Cu-Folie	26
4.2. STM-Messung an gr/300 nm SiO ₂ /Si(111)	28
5.1. Vektoren und Winkel der Moiré-Einheit zellen	30
5.2. STM-Messung an gr/Rh(111)	33
5.3. STS-Messung an gr/Rh(111)	35
5.4. Hartkugelmodell Moiré-Muster auf gr/HOPG	37
5.5. Hartkugelmodell der Stapelung von gr/HOPG	38
5.6. STM-Messung an gr/HOPG	39
5.7. STM-Messung an gr/HOPG, atomar aufgelöst	41
5.8. STM-Messung an zweilagigem gr/HOPG	42
5.9. STS-Messung an gr/HOPG	43
5.10. STM-Messung an Moiré-Domänen von gr/Rh(111)	45
5.11. STM-Messung an gr/Cu(111)	46
5.12. Fermi-Fläche von gr/Cu(111)	47
6.1. STM-Messung an Au-Insel/gr/Rh(111)	50
6.2. Kontrastinversion des Moiré-Gitters durch Au-Inseln	52
6.3. STS-Messung an Au Insel/gr/Rh(111)	55
A.1. Positionsbestimmung Au-Inseln auf Moiré-Gitter	64
B.1. Spannungsintervalle der Stufen einer großen Au Insel/gr/Rh(111)	66
B.2. Spannungsintervalle der Stufen einer kleinen Au Insel/gr/Rh(111)	67

Abkürzungsverzeichnis

a	Gitterkonstante, Seite 5
\AA	Ångström, $1 \text{\AA} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, Seite 25
Ag	Silber, Seite 9
α	Rotationswinkel zwischen Substrat und oberster Lage, Seite 31
Ar^+	Argon-Ionen, Seite 10
Au	Gold, Seite 9
C	Kapazität, Seite 53
C	Kohlenstoff, Seite 10
CNT	Kohlenstoffnanoröhrchen (engl. carbon nanotubes), Seite 1
Co	Kobalt, Seite 9
Cu	Kupfer, Seite 9
CVD	chemische Gasphasenabscheidung (engl. chemical vapor deposition), Seite 9
d	Abstand, Seite 16
DFT	Dichtefunktionaltheorie, Seite 22
dI/dV	Leitwert (Ableitung des Tunnelstroms nach der Spannung), Seite 20
E	Energie, Seite 6
E_F	Fermi-Energie, Seite 16
eV	Elektronenvolt, $1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$, Seite 19
fcc	kubisch flächenzentriert (engl. face-centered cubic), Seite 12
Fe	Eisen, Seite 13
FSM	Kartographierung der Fermifläche (engl. Fermi surface mapping), Seite 47
γ	Rotationswinkel zwischen Moiré-Gitter und Substrat, Seite 31
gr	Graphen, Seite 5
\hbar	Plancksches Wirkungsquantum, $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,055 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$, Seite 6
HOPG	Graphit (synthetische Form von höchster Qualität) (engl. highly ordered pyrolytic graphite), Seite 8
I	Stromstärke, Seite 17
I_{Flux}	Stromstärke des Flussmonitors des Verdampfers, Seite 13

Abkürzungsverzeichnis

Ir	Iridium, Seite 9
K -Punkt	Eckpunkte der Brillouin-Zone in Graphen, Seite 5
k	reziproker Vektor, Seite 6
κ	Skalenfaktor des Moiré-Gitters, Seite 30
k_B	Boltzmann-Konstante, $k_B = 1,380 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$, Seite 21
L	Langmuir, Einheit der Dosis, $1 \text{ L} = 1,33 \cdot 10^{-6} \text{ mbar} \cdot \text{s}$, Seite 10
LDOS	lokale Zustandsdichte (engl. local density of states), Seite 15
LEED	Beugung niederenergetischer Elektronen an Oberflächen (engl. low-energy electron diffraction), Seite 10
N	Teilchenanzahl, Seite 16
NaOH	Natriumhydroxid, Seite 22
Ni	Nickel, Seite 9
nm	Nanometer, $1 \text{ nm} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ m}$, Seite 2
O	Sauerstoff, Seite 10
p	Skalenfaktor der Gitterkonstanten, Seite 30
Φ	Austrittsarbeit, Seite 16
PMMA	Poly-Methyl-Methacrylat, Seite 13
Pt	Platin, Seite 9
Q	elektrische Ladung, Seite 53
R	Widerstand, Seite 53
Rh	Rhodium, Seite 9
$\rho(E)$	(lokale) elektronische Zustandsdichte, Seite 15
\underline{R}_M, R_M	Gittervektor und Betrag des Moiré-Gitters, Seite 29
\underline{R}_o, R_o	Gittervektor und Betrag der obenaufliegenden Lage, Seite 29
\underline{R}_s, R_s	Gittervektor und Betrag des Substrats, Seite 29
Ru	Ruthenium, Seite 9
SET	Einzelelektronentunneln (engl. single electron tunneling), Seite 49
Si	Silizium, Seite 13
SiO ₂	Siliziumdioxid, Seite 6
STM	Rastertunnelmikroskopie (engl. scanning tunneling microscopy), Seite 15
STS	Rastertunnelspektroskopie (engl. scanning tunneling spectroscopy), Seite 19
T	Temperatur, Seite 21
T	Transmissionsfaktor, Seite 16
UHV	Ultrahochvakuum, Druck $< 1 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$, Seite 9

Abkürzungsverzeichnis

V	Sample Bias bzw. Gap-Spannung, Seite 17
v_F	Fermi-Geschwindigkeit, Seite 6
V_{mod}	Modulationsspannung, Seite 20
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. X-ray photoelectron spectroscopy), Seite 10
YSZ	Yttriumoxid-stabilisiertes Zirkonium, Seite 10
Z	kartesische Koordinate senkrecht zur Probenoberfläche, Seite 21

1. Einleitung

Graphit und Diamant sind lange bekannt und im Alltag in Form von Stiften und Schmuck uvm. gebräuchlich. Darüber hinaus spielt die Kohlenstofffamilie (z. B. Kohlenstoffnanoröhrchen (carbon nanotubes, CNT), Fullerene [1–3]) mittlerweile eine unersetzliche Rolle in Wissenschaft und Technik. In diesem Kontext nimmt Graphen mit seinen besonderen Eigenschaften die Rolle eines Zukunfrägers ein. Als reines zweidimensionales Material ist Graphen Gegenstand intensiver Untersuchungen seiner Eigenschaften, speziell auch seiner Transporteigenschaften. Trotz der verschwindenden lokalen Zustandsdichte und der linearen Dispersionsrelation der elektronischen Zustände an den *K*-Punkten der Brillouin Zone [4, 5] zeigt es ein metallisches Verhalten [6–8]. Durch diese Transporteigenschaften besteht die Aussicht Graphen in verschiedenen Bereichen anzuwenden. Beispiele sind: Gassensoren [9], Touchscreens [10] oder als Antikorrosionsschicht [11, 12].

Hohes Anwendungspotential von Graphen sieht man bei nano- und mikroelektronischen Bauelementen als Ersatzmaterial für die siliziumbasierte Elektronik. Aktuelle Elektroniken basieren auf dem halbleitenden Silizium und dem isolierenden Siliziumdioxid. Die etablierten Herstellungsverfahren synthetisieren Silizium mit einem sehr hohen Reinheitsgrad. Durch die Verunreinigungen mit Fremdatomen wird Silizium dotiert und findet in der dotierten Form Verwendung in elektronischen Bauelementen.

Insbesondere die Computerindustrie treibt eine Miniaturisierung der Bauelemente voran. Kleinere Bauelemente ermöglichen eine Leistungssteigerung der Prozessoren, dadurch, dass auf derselben Fläche mehr Transistoren untergebracht werden können. Aktuelle Entwicklungen erreichen Größen die im Bereich der physikalischen Limits für elektronische Bauelemente liegen [13]. Eine weitere Miniaturisierung bedeutet also eine Abkehr von Silizium und ist gleichzeitig eine Herausforderung, Materialien zu finden, die die Nachfolge von Silizium antreten [13, 14].

Graphen vereinigt eine Anzahl an Vorteilen, die es als möglichen Nachfolger von Silizium auszeichnen. Als zweidimensionaler Festkörper ist Graphen quasi nur eine Oberfläche. Seine Dimensionen in eine Raumrichtung sind naturgemäß nur eine Atomlage dick. Gleichzeitig ist Graphen inert und wird deshalb von seiner Umgebung bei Normalbedingungen nur wenig verändert und es eignet sich dadurch gut für technische Anwendungen, die eine lange Lebensdauer voraussetzen. Im Gegensatz zu Silizium muss Graphen nicht verunreinigt werden, damit sich seine elektronischen Eigenschaften verändern. Der Kontakt mit anderen Materialien ist ausreichend für die Erzeugung einer Bandlücke und die Verschiebung des Dirac-Punkts in Bezug auf die Fermi-Energie. Freistehendes Graphen ist nicht einfach zu handhaben, deshalb wird Graphen in der

1. Einleitung

Regel auf ein Substrat aufgebracht oder direkt auf einem Substrat synthetisiert. Auch wenn sich die Dotierung (Verschiebung des Dirac-Punkts in Bezug auf die Fermi-Energie) von Graphen durch Substrate unkompliziert verändern lässt, so muss bei einem Einsatz die elektronische Wechselwirkung des Graphens mit anderen Materialien mit einbezogen werden. Nachteilig wirkt sich der Mangel einer Bandlücke, wie sie Silizium aufweist, in Hinblick auf seine Verwendung aus.

Möglichkeiten von Graphen in elektronischen Anwendungen wurden zwar demonstriert, eine kommerzielle Verwendung findet aktuell nicht statt. Durch eine gezielte Förderung der Graphen-Forschung durch die Europäische Kommission im Rahmen des Graphene Flaship soll akademische und industrielle Forschung zusammengebracht werden um die Entwicklung kommerzieller Anwendungen voranzutreiben [15]. Aktuell gibt es zwei Ansätze um die fehlende Bandlücke des Graphens zu umzugehen: Die Herstellung alternativer zweidimensionaler Materialien und deren Verwendung in Heterostrukturen mit und ohne Graphen [16] oder die Variation der elektronischen Eigenschaften von Graphen durch einen gezielten Kontakt mit anderen Materialien, z. B. Substraten oder Adsorbaten [17].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde Graphen auf einer Vielzahl von Substraten untersucht. Diese unterscheiden sich in der Stärke der Wechselwirkung mit dem Graphen. Übergangsmetalle erlauben durch die chemische Gasphasenabscheidung die Synthese durch selbstorganisiertes Wachstum von grossflächigem Graphen. Dieses Verfahren wird wahrscheinlich die Grundlage industriell hergestellten Graphens sein. Allerdings zeigt Graphen auf Übergangsmetallen eine periodische Deformation, ein sogenanntes Moiré-Gitter. Moiré-Gitter sind im Alltag vor allem aus der Optik bekannt sind [18], treten aber im Kontext von Graphen aufgrund von unterschiedlichen Gitterkonstanten auf. Da in Graphen die geometrische Struktur und die elektronischen Eigenschaften miteinander gekoppelt sind, kann das Moiré-Gitter durch die Deformation des Graphen im Bereich von wenigen Nanometern die elektronischen Eigenschaften des Graphens variieren. Experimentelle Untersuchungen und Simulationen zeigen eine solche Variation durch Hybridisierung insbesondere für stark wechselwirkende Substrate [19].

Untersuchungen mit dem Rastertunnelmikroskop beschränkten sich allerdings auf die Abbildung des Moiré-Gitters ohne eine detaillierte Untersuchung der lokalen Zustandsdichte durch Rastertunnelspektroskopie [17]. Dabei ist die Rastertunnelspektroskopie ein Methode, bei der der Tunnelstrom proportional zur lokalen Zustandsdichte ist und einen direkten Vergleich zu Simulationen der lokalen Zustandsdichte mit der Dichtefunktionaltheorie ermöglichen [17, 20, 21]. Im Rahmen dieser Arbeit wird in Kapitel 5 an ausgewählten Substraten gezeigt, dass stark wechselwirkende Substrate mit dem Graphen hybridisieren. Der Wechsel zwischen einem Verhalten vergleichbar mit freistehendem Graphen und der Hybridisierung erfolgt auf einer Längenskala von weniger als 1 nm. Bei schwach wechselwirkenden Substraten findet eine solche Hybridisierung nicht statt. Die Rastertunnelmikroskopmessungen erfolgten im Rahmen einer Untersuchung

der verschiedenen Ursachen von Moiré-Gittern des Graphens.

Rastertunnelspektroskopie kann nicht nur verwendet werden, um die Variation der elektronischen Eigenschaften durch die geometrische Struktur zu messen, sondern auch, um die attraktiven elektrostatischen Kräfte des Rastertunnelmikroskops zu verwenden, um das Graphen zu deformieren. Experimente an freistehenden Graphenmembranen wurden durchgeführt und auf diese Weise die Elastizität des Graphens untersucht [22]. Studien, ob diese Methode auch auf Graphen auf Substraten angewendet werden kann, wurden in der vorliegenden Arbeit durchgeführt und werden in Kapitel 4 gezeigt. Die Methode, der Deformation des Graphens mittel Rastertunnlemikroskopie, kann eine Möglichkeit darstellen im Vergleich mit freistehenden Graphenmembranen die wirkenden Kräfte zwischen Graphen und Substrat experimentell zu ermitteln.

Die Periodizität der Moiré-Muster und ihre Gitterkonstanten von wenigen Nanometern machen Moiré-Gitter zu einer Schablone für nanoskalige Strukturen. Zum Beispiel ordnen sich organische Moleküle im Moiré-Gitter in einer Vorzugsrichtung an [23] und Metalle können Cluster ausbilden, deren Durchmesser in der Größe der Gitterkonstante des Moiré-Musters entspricht [24]. Adsorbate passen sich also in Struktur und/oder Größe dem Moiré-Muster an. Die vorliegende Arbeit verwendet in Kapitel 6 das Moiré-Muster nicht nur, um die Größe der Goldinseln zu beschränken, sondern zeigt auch, dass das Moiré-Muster die Diffusion des Goldes unterbindet. Gold hat einen hohen Diffusionskoeffizienten, der dazu führt, dass Gold auf glatten Oberflächen eine hohe Beweglichkeit zeigt. Mit einem Moiré-Muster kann eine Bewegung des Goldes auf der Oberfläche unterdrückt werden.

Die Entscheidung für Gold als zu untersuchendes Metall auf Graphen fiel aufgrund von zwei Aspekten. Zum einen ist Gold ein Material, welches häufig für elektrische Kontakte verwendet wird, so auch bei Untersuchungen von Graphen [25–33]. Zusätzlich existieren für Gold Untersuchungen in Verbindung mit anderen Kohlenstoffallotropen: Kohlenstoffnanoröhrchen [34], Fullerenen [35] und organischen Molekülen [36]. Sie zeigen eine elektronische Wechselwirkung zwischen Gold und Kohlenstoffallotrop.

Zum anderen wird in Gold auf Graphit Einzelelektronentunneln beobachtet [37]. Das Phänomen des Einzelelektronentunnels ist die Grundlage für Einzelelektronentransistoren. Die in dieser Arbeit untersuchten zweidimensionale Goldinseln auf Graphen sind eine Miniaturisierung des ursprünglichen Gold/Graphit-Systems. Gleichzeitig verzichtet diese Arbeit auf eine isolierende Zwischenschicht und zeigt so, dass Einzelelektronentunneln auch in Systemen auftreten kann, in denen der reine Materialkontakt zu der Ausbildung von Potentialbarrieren führt, die groß genug sind, dass Einzelelektronentunneln auftreten kann. Die Beobachtung des Einzelelektronentunnels in einem Schichtsystem aus zwei einlagigen Kristallen auf einem Substrat mit einem Durchmesser von 3 nm und die Herstellung des Systems bilden eine Grundlage auf der eine Realisation nanoskaliger elektronischer Bauelemente aufbauen kann.

2. Graphen

Die bekanntesten Allotrope des Kohlenstoffs sind Diamant und Graphit (vgl. Abb. 2.1). Es existieren auch niedrig-dimensionale Allotrope: die nach Richard Buckminster Fuller benannten Fullerene (erstmalig 1985 hergestellt [3], 1996 Nobelpreis in Chemie [38–40]) und die Kohlenstoffnanoröhrchen (erste Herstellung 1976 [1, 2]). Zuletzt wurde das zweidimensionale Graphen (gr) synthetisiert (2010 Nobelpreis in Physik [41, 42]). Obwohl es erst 2004 erstmalig hergestellt und seine Eigenschaften beschrieben wurden [25], erfolgte die theoretische Beschreibung schon vor mehr als 50 Jahren durch P. C. Wallace anhand der Bandstruktur von Graphit [43]. Graphen kann und wird in diesem Fall als eine Lage Graphit betrachtet.

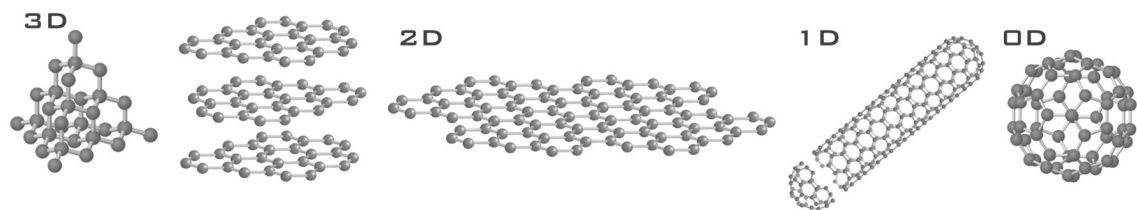


Abbildung 2.1.: Darstellung der Struktur der Kohlenstoffallotrope (von links nach rechts in abnehmender Dimensionalität): Diamant, Graphit, Graphen, Kohlenstoffnanoröhrchen und Fullerene [44].

2.1. Struktur des Graphens

Graphen ist ein zweidimensionaler Kristall mit einem dichtgepackten Honigwabengitter aus Kohlenstoffatomen [6]. Die Wabenstruktur entspricht einem hexagonalem Gitter mit zweiatomiger Basis bzw. einer Überlagerung zweier einatomiger Untergitter (vgl. Abb. 2.2(a)) [7]. Der Abstand zwischen zwei Kohlenstoffatomen ist $d_{CC} = 0,142\text{ nm}$ und die Gitterkonstante beträgt $a_{gr} = 0,246\text{ nm}$ [7]. Graphen ist sp^2 -hybridisiert und zwei Kohlenstoffatome bilden stabile σ -Bindungen in der Ebene. Diese sind für die hohe Stabilität des gr in der Gitterebene verantwortlich [7]. Das vierte Elektron im p_z -Orbital ist delokalisiert und führt zur speziellen Bandstruktur von gr [7].

Durch die zwei Untergitter wird auch in der Brillouin-Zone (in der Beschreibung der Bandstruktur von Bloch [45]) zwischen den Symmetriepunkten K und K' an den Ecken

2. Graphen

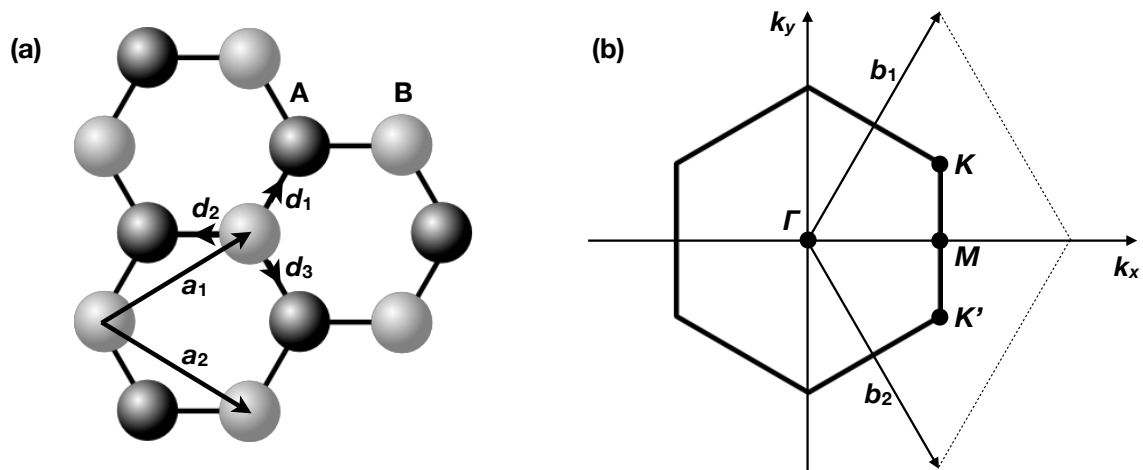


Abbildung 2.2.: (a) Wabenförmiges Gitter des Graphens aus zwei verschränkten dreieckigen Gittern A und B. Die Gittervektoren sind a_1 und a_2 . Die Vektoren der nächsten Nachbarn sind d_1 , d_2 und d_3 . (b) Die dazugehörige Brillouin-Zone.

der Brillouin-Zone unterschieden (vgl. Abb. 2.2(b)) [7]. An den K -Punkten berühren sich Leitungs- und Valenzband, die an dieser Stelle kegelförmig sind [7]. Da beide Bänder weder überlappen noch eine Bandlücke ausbilden, wird gr auch als Halbleiter ohne Bandlücke bzw. Metall ohne Bandüberlappung charakterisiert. Die Kegelform des Energiespektrums (vgl. Abb. 2.3) wird mit der linearen Dispersionsrelation $E = \hbar k v_F$ beschrieben [7]. Die Kopplung der Elektronen- und Lochzustände, sowie eine Fermi-Geschwindigkeit von $v_F \approx 1 \cdot 10^6 \text{ ms}^{-1}$ [7] und die konusförmige Dispersion mit einer unendlichen Krümmung am Dirac-Punkt erlauben eine Beschreibung der Ladungsträger als relativistische, masselose Teilchen, sogenannte Dirac-Fermionen [46]. Einige Phänomene, die in gr auftreten, lassen sich mit den Dirac-Fermionen und der Ladungskonjugationssymmetrie aus der Quantenelektrodynamik erklären (z.B. Kleintunneln [47]) [48].

Untersuchungen von gr auf SiO_2 mit Rastertunnelmikroskopie zeigen, dass gr deformiert ist. Das Substrat ist nicht der Ursprung dieser Deformation [50]. Auch wenn gr als zweidimensionaler Kristall bezeichnet wird, so deformiert sich die gr-Lage durch eine Welligkeit senkrecht zur Oberfläche. Die Welligkeit im gr tritt im Besonderen dort auf, wo gr und Substrat wenig bis gar nicht im Kontakt miteinander sind. Peierls [51, 52] und Landau [53] schlussfolgern in ihren Arbeiten, dass durch thermische Fluktuationen keine reinen ein- bzw. zweidimensionalen Kristalle mit langreichweitiger Ordnung bei einer endlichen Temperatur existieren. Das Mermin-Wagner-Theorem [54] und Experimente an dünnen Schichten [55–57] unterstützen die Arbeiten von Peierls und Landau. Die Welligkeit tritt sowohl bei substratunterstütztem als auch bei freistehendem gr auf [44].

Die Welligkeit wirkt sich auf die elektronische Struktur des gr so aus, dass die Verbiegung der gr-Lage die Symmetrie des Gitters verletzt [58]. Diese Symmetriever-

2.2. Besonderheit der Ladungsträger

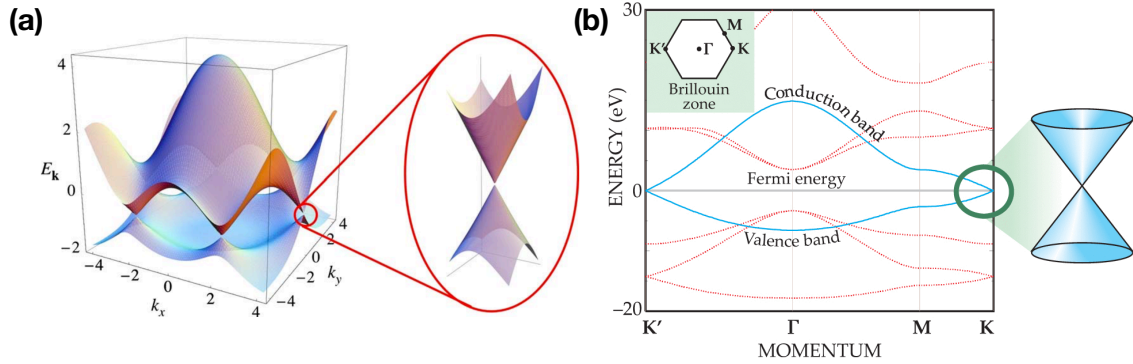


Abbildung 2.3.: (a) Darstellung des Valenz- und Leitungsbandes in der Brillouin-Zone. Der vergrößerte Bereich zeigt den linearen Verlauf an den K -Punkten [7]. (b) Aufgefaltete Bandstruktur von Graphen [49].

Letzung wirkt als abelsches Eichfeld auf die elektronische Struktur [59]. Die Symmetrie zwischen den K - und K' -Punkten der Brillouin-Zone wird durch Fluktuationen der Rauigkeit weiterhin gewährleistet [44]. Die Existenz einer Korrelation zwischen der Geometrie und der elektronischen Eigenschaften ist einzigartig für gr im Vergleich mit dreidimensionalen Kristallen. Die Welligkeit liefert zusätzliche Beiträge bei Streuprozessen und zum elektrischen Widerstand [60].

2.2. Besonderheit der Ladungsträger

In der linearen Dispersionsgleichung ist die Fermi-Geschwindigkeit v_F der Ladungsträger nicht nur konstant, sondern ist mit $v_F \approx 1 \cdot 10^6 \text{ m s}^{-1}$ in der Größenordnung vergleichbar mit der Fermi-Geschwindigkeit von Metallen [61]. Die Fermi-Geschwindigkeit ist unabhängig vom Impuls des Elektrons und entspricht der Lichtgeschwindigkeit in der allgemeinen Dispersionsrelation. In gr breiten sich nicht die Elektronen relativistisch aus, aber die Wechselwirkung mit dem periodischen Potential des honigwabenartigen Gitters erzeugt Quasiteilchen, die sich relativistisch fortbewegen. Sie erlauben in der Beschreibung den relativistischen Ansatz der Dirac-Gleichung [46, 62]

$$i\gamma^\mu \partial_\mu - m\psi(x) = 0 \quad (2.1)$$

mit der 4×4 -Matrix γ und der Dirac-Algebra μ , der Teilchenmasse m und dem Feld ψ mit vier Komponenten. In der Anwendung der Dirac-Gleichung auf gr entsprechen Valenz- und Leitungsband den Elektron- und Positronzuständen des Dirac-Spinors. Der Dirac-Spinor des gr ist masselos. Der durch die Wabenstruktur des Gitters erzeugte Pseudospin ist ein Freiheitsgrad [7]. Der Dirac-Hamiltonian von gr für Quasiteilchen mit kleinen Energien

2. Graphen

formuliert sich zu [63]

$$H = -i\hbar v_F \sigma \nabla \quad (2.2)$$

mit den Pauli-Matrizen σ . Die Hamiltonfunktion vernachlässigt in dieser Formulierung langreichweitige Ordnungen, beschreibt dennoch die experimentellen Befunde des Quanten-Hall-Effekts und erlaubt der Bestimmung der Zyklotronmasse [63–69]. Im Allgemeinen sind die Lösungen der Dirac-Gleichung für freie Teilchen Eigenzustände der Helizität [62]

$$h = \frac{1}{2} \sigma \cdot \frac{p}{|p|} \quad (2.3)$$

eine Projektion des Impulsoperators p auf die Richtung des Pseudospins σ [7]. Im Limit masseloser Fermionen sind die Helizitätszustände identisch mit den Chiralitätszuständen. Der Pseudospin ist an die Ausbreitungsrichtung gekoppelt [7, 47, 65–70]. Dieses Verhalten ist in gr eine Konsequenz aus der Symmetrie des Gitters [47, 65–70]. Die Konzepte von Chiralitäts- und Pseudospinerhaltung erlauben die Erklärung vieler elektronischer Phänomene in gr [63–69].

2.3. Synthese

Es existieren eine Vielzahl an Methoden zur Herstellung von gr. Die Exfoliation ist dabei diejenige, die am einfachsten durchgeführt werden kann. Für die gr-Herstellung in Vakuumkammern bietet sich die chemische Gasphasenabscheidung an. Beide Methoden fanden Einsatz bei der Herstellung der hier untersuchten Proben.

2.3.1. Exfoliation

Die ersten gr-Proben wurden durch Ablösen von Graphit-Lagen, der sogenannten Exfoliation, hergestellt [25, 71]. Dafür wurden Lagen von Graphit (highly ordered pyrolytic graphite, HOPG) mit Klebestreifen vom HOPG-Kristall abgelöst. Die sich am Klebestreifen befindlichen Lagen wurden dann auf einen Silizium-Wafer aufgebracht und der Prozess der Lagenentfernung mittels Klebestreifen wiederholt [71]. Die 300 nm dicke Schicht Siliziumoxid auf dem Silizium-Wafer erlaubt eine optische Detektion der gr-Flocken durch die Interferenz des von gr reflektierten Lichts und dem reflektiertem Licht des Wafers. Dadurch ist das gr trotz seiner hohen Transmission als optischer Kontrast erkennbar [72]. Mittels dieser Methode kann gr in hoher Qualität in der Größenordnung von Mikrometern hergestellt werden. Das Auffinden der erzeugten Flocken und der damit verbundene zeitliche Aufwand sind die beiden Hauptprobleme der Exfoliation.

2.3.2. Synthese von Graphen auf HOPG

Kommerziell erhältliches HOPG wurde mit Klebeband gereinigt, indem mit dem Klebeband die obersten Lagen HOPG entfernt werden. Während des Prozesses wurden die HOPG-Lagen vom darunter liegenden HOPG entkoppelt, aber nicht entfernt und verblieben so auf dem HOPG. Entkoppelte Monolagen konnten dann als gr auf HOPG beobachtet werden. Die gr/HOPG-Probe wurde in die Ultrahochvakuumkammer (UHV-Kammer) transferiert. Ob die Herstellung von gr erfolgreich war, wurde mit der Beobachtung einer Überstruktur und des hexagonalen Gitters mittels Rastertunnelmikroskopie überprüft.

2.3.3. Chemische Gasphasenabscheidung

Für die Rastertunnelmikroskopie muss gewährleistet sein, dass in dem untersuchten Bereich der Probenoberfläche auch gr vorhanden ist. Diese Voraussetzung kann die Exfoliation nicht erfüllen. Deshalb wird auf Herstellungsmethoden zurückgegriffen, die das Substrat großflächig (mehrere cm) bedecken. Bei der chemischen Gasphasenabscheidung (engl. chemical vapor deposition, CVD) entsteht einlagiges gr durch die katalytische Aufspaltung von kohlenstoffhaltigen Molekülen [73–75]. Eine Kohlenstoffmonolage auf Pt wurde 1975 erstmals mittels CVD hergestellt [76]. Als Substrate dienen in der Regel Übergangsmetalle in der (111)-Oberflächenorientierung. Die Vorteile der CVD-Methode sind die geringen Kosten, die hohe Kontrollierbarkeit des Prozesses und die hohe Skalierbarkeit [77, 78].

Durch Heizen wird das kohlenstoffhaltigen Vorläufermaterial in Kohlenstoff und flüchtige Verbindungen aufgespalten [79]. Die auf dem Substrat verbleibenden Kohlenstoffatome formen die gr-Lage im Rahmen selbstorganisierter Prozesse [80]. Die Voraussetzung des geringen Drucks macht diese Methode vorteilhaft für die Anwendung in Ultrahochvakuumkammern. Das gr kann in dem Fall *in situ* im UHV hergestellt und anschließend weiter untersucht werden. Somit ist eine hohe Reinheit der Probenoberfläche gewährleistet.

Während des CVD-Prozesses erfolgt als erstes der Massentransport des Vorläufermaterials zum Substrat, dann die Adsorption des Vorläufermaterials auf der Oberfläche und die Abspaltung des Wasserstoffs. Dadurch formen sich kleine Inseln aus gr. Diffusion auf der Oberfläche und Kollisionen von Kohlenstoffatomen mit den gr-Inseln initiieren die Nukleation von gr. Es bildet sich mit der Zeit ein einheitlicher gr-Film [79, 81]. Die katalytische Fähigkeit der Substrate in Bezug auf den Zerfall des Vorläufermaterials hängt von der Anwesenheit der unbesetzten *d*-Orbitale ab: $\text{Ru} \approx \text{Rh} \approx \text{Ir} > \text{Co} \approx \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Au} \approx \text{Ag}$ [79].

CVD wird vor allem bei Übergangsmetallen angewendet. Die (111)-Oberflächenorientierung und Gitterkonstanten mit geringen Abweichungen zur Gitterkonstante des gr dienen als Schablone für das gr. Eine Konsequenz aus den unterschiedlichen Gitterkonstanten ist die Ausbildung von Moiré-Gittern [82]. Das Moiré-Gitter bildet sich während des gr-Wachstums aus. Das Wachstum der Kante der

2. Graphen

gr-Insel erfolgt schrittweise in Einheiten der Moiré-Gitters und nicht kontinuierlich. Ansätze von gr verbinden sich erst dann mit dem gr-Film, wenn sie groß genug sind, dass Einheiten des Moiré-Gitters vervollständigt werden können [83, 84].

2.3.4. Synthese von Graphen auf Rh(111) für die Untersuchung von Moiré-Gittern

Die gr-auf-Rhodium-Probe für die Untersuchung der Moiré-Gitter wurde von F. Müller und S. Grandthyll in deren UHV-Kammer mittels CVD hergestellt [85]. Als Substrat wurde eine 150 nm dicke Rh(111)-Lage auf 25 nm Yttriumoxid-stabilisiertem Zirkonium (YSZ) als Trennschicht zum Si(111)-Substrat verwendet [86]. Die Herstellung des Substrats wird von S. Gsell *et al.* in Ref. [86] ausführlich beschrieben. Die YSZ-Schicht wird durch gepulste Laserdeposition (PLD) auf dem Si(111) erzeugt. Sie verhindert eine chemische Reaktion zwischen Rh und Si. Das Rh(111) wurde im Anschluss durch einen Elektronenstrahl bei Temperaturen zwischen 600 °C bis 700 °C verdampft und auf dem Substrat abgeschieden. Das Rh(111)/YSZ/Si(111)-Substrat wurde von S. Gsell, M. Weinl und M. Schreck, Universität Augsburg, produziert und zur Verfügung gestellt.

Um eine saubere Oberfläche zu garantieren, wurde das Rh(111)-Substrat durch mehrere Wiederholungen von Sputtern mit Ar^+ -Ionen und Heizen auf 880 K gesäubert. Beim Sputtern wird das Substrat mit hochenergetischen Ar^+ -Ionen beschossen. Dadurch werden Atome aus dem Substrat herausgelöst bzw. Adsorbate abgetragen. Diese gehen in die Gasphase über. Durch das Heizen werden im Anschluß sputterinduzierte Defekte der Oberfläche ausgeheilt.

Zur gr-Synthese wurde Propen (C_3H_6) für 5 min in die UHV-Kammer eingelassen, so dass sich ein Druck von $1,3 \cdot 10^{-6}$ mbar einstellte (nominelle Dosis ~ 300 L). Gleichzeitig wurde das Rh(111)-Substrat auf 880 K erhitzt, damit der CVD-Prozess stattfindet. Das Ergebnis ist eine wohlgeordnete gr-Monolage [85].

Um nach dem CVD-Prozess die Qualität des gr zu überprüfen, wurde die Probe mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und Beugung niederenergetischer Elektronen (Low-Energy Electron Diffraction, LEED) untersucht. Die gr-Herstellung und die XPS- und LEED-Messungen wurden in derselben UHV-Kammer bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-10}$ mbar durchgeführt. Die UHV-Kammer ist mit einem ESCA-MkII-Photoelektron-Spektrometer von Vacuum Generators ausgestattet. Im XPS erfolgte die Anregung mit $\text{Al-K}\alpha$ -Strahlung bei 1486,6 eV. Die Messdaten des LEED wurden mit dem winkelauflösenden Teil des Spektrometers im Modus der Röntgen-Photoelektron-Beugung (XPD) aufgenommen. Dafür wurde das Spektrometer im elastischen Energieverlust-Modus (EELS) betrieben, d. h. die Intensitätsverteilung der elastisch gestreuten Elektronen wurde in der Hemisphäre über der Probenoberfläche vermessen.

Abbildung 2.4(a) zeigt die aufgenommenen XPS-Spektren für Rh-3d, C-1s und O-1s. Die Daten wurden entsprechend dem Shirley-Verfahren [87] bzgl. ihres Untergrunds

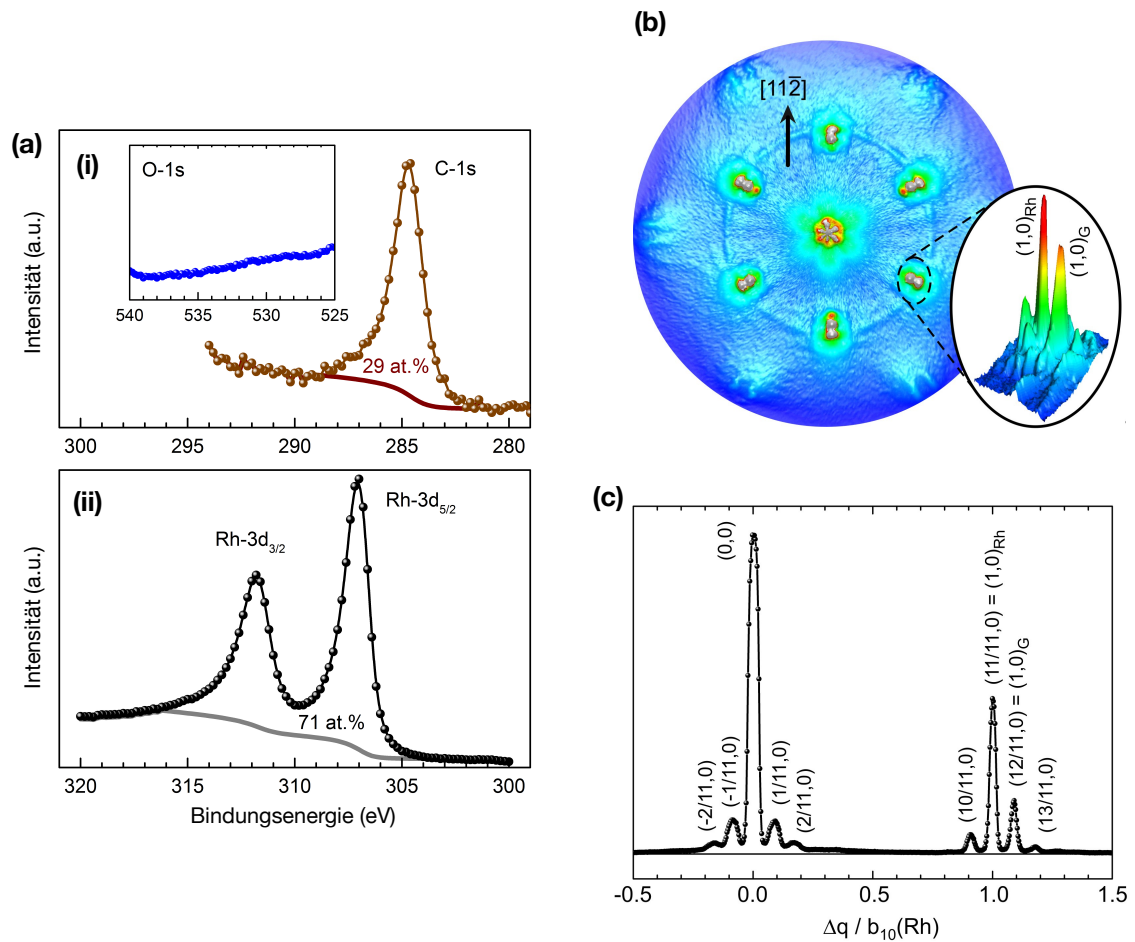


Abbildung 2.4.: Rh/YSZ/Si(111)-Probe nach der gr-Präparation mit CVD. (a) XPS-Daten (Al-K α , $\hbar\omega = 1486,6\text{ eV}$, senkrechte Emission) für (i) C-1s, relativer Anteil 29 at% (Einsatz: kein O-1s-Peak), (ii) Rh-3d, relativer Anteil 71 at%. Datenkorrektur: Korrektur des Shirley-Untergrunds [87] und Normierung mit dem Photoemissions-Wirkungsquerschnitt von Yeh und Lindau [88]. (b) LEED-Daten bei $E_0 = 45\text{ eV}$. Gesamtes LEED-Muster mit den Satellitenpunkten der $(12 \times 12)/(11 \times 11)$ -Überstruktur in Bezug auf das reziproke Gitter von Rh(111). Einsatz: Detailansicht der Satellitenpunkte um die (10) Hauptpunkte in logarithmischer Skala). Die schwache, ringartige Verteilung ist ein Resultat eines geringen Anteils an gr-Domänen mit unterschiedlicher azimuthaler Orientierung. (c) Polare Intensitätsverteilung entlang der $[11\bar{2}]$ -Symmetrieachse. Der Abstand zwischen den Satellitenpunkten entspricht der $(12 \times 12)/(11 \times 11)$ -Überstruktur [89].

2. Graphen

korrigiert und die Peakintensitäten mit den Photoemissions-Wirkungsquerschnitten von Yeh und Lindau normiert [88]. Das stöchiometrische Verhältnis der Probe ist Rh : C : O = 1 : 0,41 : 0 mit einem atomaren Verhältnis von C : Rh = 0,41. Die Bedeckung des Rh(111)-Substrats kann somit zu 0,92 bis 0,98 Monolagen gr abgeschätzt werden, entsprechend den Werten von Roth *et al.* [90, 91].

Abbildung 2.4(b) und (c) zeigen die Ergebnisse der LEED-Messung. Das vollständige im LEED beobachtete Beugungsmuster ist in Abb. 2.4 (b) dargestellt. Die Rh(111)-Reflexe sind gemäß der (111)-Orientierung des fcc-Gitters hexagonal angeordnet. Jeder Rh(111)-Reflex liegt im Zentrum einer hexagonalen Satellitenstruktur, die durch die Überlagerung des gr-Gitters und des Rh(111)-Oberflächengitters mit unterschiedlicher Metrik zustande kommt. Dieses Moiré-Gitter lässt sich näherungsweise als $(12 \times 12)/(11 \times 11)$ -Überstruktur beschreiben. Die intensivsten Reflexe dieser Satellitenstruktur entsprechen den Reflexen des eigentlichen gr-Gitters. Die polare Intensitätsverteilung in Abb. 2.4(c) ist entlang der (11-2)-Symmetrieachse (Pfeil in Abb. 2.4(b)) extrahiert worden. Der Abstand zwischen den Satellitenreflexen entspricht $1/11$ der Abstände der Rh-Reflexe und ist somit ein Beleg für die $(12 \times 12)/(11 \times 11)$ -Überstruktur. Diese Überstruktur ist als Moiré-Gitter Gegenstand weiterer Untersuchungen in der Rastertunnelmikroskopie.

Für die Rastertunnelmikroskopie (STM) wurde die gr/Rh(111)-Probe in eine andere UHV-Kammer transferiert. Dabei war die Probe Normalbedingungen ausgesetzt. Um die Kontamination mit Adsorbaten zu beseitigen, wurde dann die Probe im Vakuum auf über 373 K erhitzt. Diese Temperatur ist zu gering, um eine Oxidation des gr [92] bzw. eine Interkalation von Sauerstoff zu induzieren [93, 94].

2.3.5. Synthese von Graphen auf Rh(111) für die Untersuchung von Goldinseln

Die gr/Rh(111)-Probe für die Untersuchung der Goldinseln auf gr wurde *in situ* in der UHV-Kammer des Rastertunnelmikroskops hergestellt. Das Substrat ist das Gleiche, wie in Kap. 2.3.4: eine 150 nm dicke Rh(111) Schicht auf 25 nm YSZ-Schicht auf Si(111) von S. Gsell und M. Schreck, Universität Augsburg [86]. Die Reinigung erfolgte durch Zyklen aus Ar⁺-Sputtern und Heizen bei 900 °C.

Anschließend wurde Ethen (C₂H₄) als Vorläufermaterial bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-7}$ mbar über eine Dauer von 10 min auf das 800 °C heiße Substrat gebracht (nominelle Dosis ~45 L). Das resultierte in einer homogenen Monolage gr.

2.3.6. Aufbringen der Goldinseln

Das Gold wurde von einem Stab in einem Focus-EFM 3-Verdampfer verdampft [95]. Das Ausgangsmaterial war ein Goldstab mit der Länge 10 mm und einen Durchmesser von 1,6 mm von Goodfellow [96]. Vom Hersteller ist eine Reinheit von 99,95% angegeben.

Der Stab wurde zur Unterstützung mit Wolframdraht umwickelt, damit er seine Form beim Verdampfen behält. Ohne Unterstützung bildete sich am Stabende ein Tropfen, der den Verdampfungsprozess behindert.

Der Goldstab wurde mit einem Elektronenstrahl beschossen, der einen Temperaturanstieg im Gold induziert. Das Gold geht dann in die Gasphase über. Mit dem integrierten Flussmonitor konnte anhand der gemessenen Stromstärke I_{Flux} kontinuierlich die Verdampfungsrate kontrolliert werden. Das erlaubte die kontrollierte Präparation von Schichten im sub-Monolagenbereich. Für die Inselherstellung wurde Gold für 5 s bei einem Teilchenstrom I_{Flux} von 100 nA und einer Spannung von 700 V verdampft. Diese kleine Verdampfungsrate und eine kurze Verdampfungszeit garantierten, dass die Goldinseln einen kleinen Durchmesser und einen großen Abstand zueinander haben. Die hierfür optimalen Parameter wurden durch Trial-and-Error gefunden.

2.3.7. Synthese von Graphen auf Cu(111)

Als Substrat diente ein Schichtsystem aus 100 nm Cu(111) auf 120 nm Ni auf 100 nm YSZ auf Si(111). Das YSZ verhindert eine chemische Wechselwirkung zwischen Cu und Si und die Ni-Schicht ermöglicht eine bessere Anpassung und Adhäsion des Cu an die YSZ-Lage. Die Herstellung des Substrats ist in Ref. [97] beschrieben und verwendet das Rezept für den Depositionsprozess in zwei Schritten, das in Ref. [86] beschrieben wird.

Vor der Herstellung von gr mittels CVD wird der Cu(111)-Wafer durch Sputtern (3 kV und 1,5 mA) und Heizen bei 700 °C gereinigt. Für den CVD-Prozess wurde ein Ar/Aceton-Gemisch bei einem Druck von $1,4 \cdot 10^{-6}$ mbar in Kontakt mit dem 635 °C heißen Substrat gebracht. Das Substrat war für 25 min dem Vorläufermaterial ausgesetzt (nominelle Dosis ~1600 L).

2.3.8. Synthese von Graphen auf Cu-Folie

Graphen auf Cu-Folie ist ein kommerzielles Produkt von Graphenea [98]. Die Kupferfolie hat eine Dicke von 18 µm. Das gr wurde durch CVD seitens des Herstellers direkt auf der Probe in Wafergröße erzeugt und dann passend auf 10 mm × 10 mm zugeschnitten.

2.3.9. Synthese von Graphen auf SiO₂

Auch diese Probe stammte von Graphenea [98]. Graphen wurde mittels CVD auf Cu-Folie synthetisiert. Nach dem Abkühlen wurde das gr mittels nassem Transfer vom Hersteller vom Kupfer gelöst und auf einem SiO₂/Si-Substrat aufgebracht. Anschließend wurde die Probe auf 10 mm × 10 mm zugeschnitten.

Für den Transfer beim Hersteller wurde PMMA (Poly-Methyl-Methacrylat) als Transfermaterial auf das gr aufgebracht [99]. Nach dem das PMMA getrocknet ist, wurde das Cu mit Fe(III)-Nitrat-Lösung weggeätzt. Der PMMA/gr-Film schwamm auf der

2. Graphen

Oberfläche der Lösung. Der Film wurde mit destilliertem Wasser gereinigt. Das neue Substrat wurde in einem Winkel von 30° von unten an den PMMA/gr-Film gebracht. Mit einer Nadel wurde der Film auf dem Substrat positioniert. Das PMMA wurde mit Aceton entfernt.

3. Rastertunnelmikroskopie

Die Beobachtung von Nanostrukturen bis hin zu atomarer Auflösung kann mittels klassischer optischer Mikroskopie nicht erreicht werden. Erst alternative Abbildungsverfahren wie die Rastertunnelmikroskopie (Scanning Tunnel Microscopy, STM) bzw. Transmissionselektronenmikroskopie u. ä. konnten das Abbé-Limit unterschreiten. Der quantenmechanische Tunneleffekt wurde 1897 erstmals von R. W. Wood [100] im Experiment beobachtet. Ab 1926 folgte die theoretische Beschreibung des Tunneleffekts durch G. Wentzel, H. A. Kramers und L. Brillouin mit der WKB-Methode [101–103], G. Gamov und M. Born [104] und R. H. Fowler und L. W. Nordheim [105, 106] u. a. Erst Anfang der achtziger Jahre wurde mit der Entwicklung des Rastertunnelmikroskops durch Binnig und Rohrer die experimentelle Anwendung des Tunnelns durch ein Vakuum zwischen einer scharfen Spitze und einer Platinoberfläche als Abbildungsverfahren realisiert [107]. Es ist mit dem STM nicht nur möglich, Oberflächen atomar abzubilden, sondern auch die Position einzelner Atome bzw. Moleküle auf der Oberfläche zu manipulieren. Zusätzlich ermöglicht das STM Einsicht in die lokale Zustandsdichte (LDOS, engl. local density of states) der Oberfläche [108, 109]. Der Vorteil des STM gegenüber anderen Verfahren zur Bestimmung der Kristallstruktur an der Oberfläche ist die Durchführung der Messung im Realraum, d. h. eine direkte Beobachtung des Kristallgitters der Oberfläche. Die Beobachtung der Oberfläche stellt gleichzeitig einen wesentlichen Nachteil des STM dar, denn es kann ausschließlich die Oberfläche untersucht werden, nicht jedoch die dreidimensionale Kristallstruktur. Hinzu kommt, dass sich Oberflächen anders verhalten können als das Bulkmaterial und damit von STM-Beobachtungen nicht auf die gesamte Probe geschlossen werden kann. Eine weitere Einschränkung der Funktionsweise eines STM ist die Voraussetzung einer ausreichenden Leitfähigkeit der Probe. Nichtleitende Proben können nicht im STM untersucht werden. Auch kann ein STM nur bedingt zwischen verschiedenen Materialien unterscheiden, die sich in ihrer Oberflächenstruktur gleichen.

3.1. Lokale Zustandsdichte

In STM-Experimenten ist die lokale Zustandsdichte (local density of states, LDOS) die Eigenschaft der Probe, die sich maßgeblich in den Messergebnissen widerspiegelt. Die Zustandsdichte $\rho(E)$ ist eine Verteilungsfunktion der Anzahl der elektronischen Zustände

3. Rastertunnelmikroskopie

in einem System im Intervall $(E, E + dE)$ und kann mittels

$$\rho(E)dE = N(E, E + dE) \quad (3.1)$$

beschrieben werden [110]. Die LDOS beschreibt die räumliche Verteilung der Zustandsdichte und entspricht der Zustandsdichte gewichtet mit der Wahrscheinlichkeit $|\psi(\vec{r})|^2$ ein Teilchen am Ort \vec{r} anzutreffen [110]:

$$\text{LDOS} = \rho(E, \vec{r}) = \sum_n |\psi(\vec{r})|^2 \delta(E - E_n). \quad (3.2)$$

Die Dirac-Delta-Funktion ist hierbei eine Normalverteilung mit verschwindender Standardabweichung, d. h. $\delta(x) = \lim_{a \rightarrow 0} \frac{1}{a\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2a^2}}$ [110].

3.2. Tunneleffekt im STM

Die Beschreibung des Tunnelns von Elektronen zwischen STM-Spitze und Probe durch eine Potentialbarriere erfolgt anhand der Lösung der eindimensionalen zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung [110]:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \psi(z) = [V(z) - E_F] \psi(z) \quad (3.3)$$

mit der Elektronenmasse m , der Teilchenkoordinate z , der Wellenfunktion $\psi(z)$, der Energie $V(z)$ und der Fermi-Energie E_F . Die Fermi-Energie E_F ist die Energie der höchsten besetzten Zustände. Der resultierende Transmissionsfaktor T in der WKB-Näherung

$$T = \exp \left[-\frac{2\sqrt{2m}}{\hbar} \int_0^d \sqrt{V(z) - E} dz \right] \quad (3.4)$$

mit der Höhe der Potentialbarriere $V(z)$ entspricht der Wahrscheinlichkeit für das Tunneln der Elektronen durch eine Potentialbarriere mit der Breite d [110]. Der Unterschied zwischen Fermi-Energie und Vakuumenergie ist die Austrittsarbeit $\Phi = V_0 - E_F$. Für den Grenzfall, dass die Teilchenenergie kleiner als das Vakuumlevel ist, lässt sich der Transmissionskoeffizient als $T \propto \exp(-\text{const.} \cdot d\sqrt{\Phi})$ abschätzen [110].

Das Bardeen-Modell ist ein allgemeinen Ansatz zur Beschreibung des Tunnelns durch ein Potential, welches den dreidimensionalen Charakter des Problems mit einschließt [111]. Zwei Näherungen sind für die Behandlung des STM relevant: In der energieabhängigen Näherung erhält man den Tunnelstrom aus der Integration der LDOS von Spitze ρ_{tip} und

3.3. Messprinzip

Probe ρ_{sample} über die Energie [110]:

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} T(d) \int_0^{eV} \rho_{tip}(\varepsilon - eV) \rho_{sample}(\varepsilon) |M(\varepsilon)|^2 d\varepsilon \quad (3.5)$$

mit der Potentialbreite d . Diese Näherung erlaubt es, in Rastertunnelspektroskopie-Messungen Informationen über die LDOS von Spitze und Probe zu gewinnen. Die alternative Tersoff-Hamann-Näherung gilt im Grenzfall kleiner Tunnelspannungen und einer kugelförmigen Spitze [20, 21]. Mit der Tersoff-Hamann-Näherung können STM-Bilder simuliert werden. In diesem Grenzfall ist der Tunnelstrom proportional zur LDOS der Probe bei E_F [20, 21]:

$$I \propto \sum_n |\psi_n(\vec{r}_t)|^2 \delta(E_f - E_n) \equiv \rho_{sample}(E_F, \vec{r}_t). \quad (3.6)$$

Die STM-Spitze folgt während des Scannens über die Oberfläche der LDOS bei E_F , wo die Elektronen jeder Energie zur Ladungsdichte beitragen. Aus diesem Grund ist die einfache Interpretation der STM-Bilder als Topographie der Probenoberfläche nicht ausreichend. Sondern eine STM-Aufnahme stellt eine Faltung der Topographie und der LDOS dar.

3.3. Messprinzip

Während einer STM-Messung wird eine metallische Spitze nah an die zu untersuchende Probe gebracht (Abstand < 1 nm). Die Wellenfunktionen der Elektronen in der Probe und in der Spitze überlappen dann (vgl. Abbildung 3.1) und beim Anlegen einer Potentialdifferenz zwischen Probe und Spitze (sog. Sample Bias bzw. Gap-Spannung V) fließt ein Tunnelstrom zwischen Probe und Spitze. Die Stärke des Tunnelstroms ist dabei vom Grad der Überlappung der Wellenfunktionen bestimmt. Der Tunnelstrom hängt exponentiell vom Abstand d zwischen Spitze und Probe ab und ist stark von der LDOS der Oberfläche $\rho_S(E_F)$ an der Fermi-Energie E_F beeinflusst, d.h.

$$I \propto V_{bias} \rho_S(E_F) \exp \left[-2 \frac{\sqrt{2m(\Phi - E)} d}{\hbar} \right] \quad (3.7)$$

mit der Elektronenmasse m und der Austrittsarbeit Φ [112, 113]. Während einer STM-Messung wird an den verschiedenen (x, y) -Positionen der Probe der Tunnelstrom gemessen. Die Variation des Tunnelstroms in der x - y -Ebene wird dargestellt, entweder direkt als $I(x, y)$ oder als Veränderung der Höhe der STM-Spitze über der Probe, so dass der Tunnelstrom konstant ist $d(x, y, I = const.)$. Bei STM-Bildern handelt sich um eine Faltung aus der LDOS und der Topographie. Eine Veränderung im Tunnelstrom kann daher seine Ursache

3. Rastertunnelmikroskopie

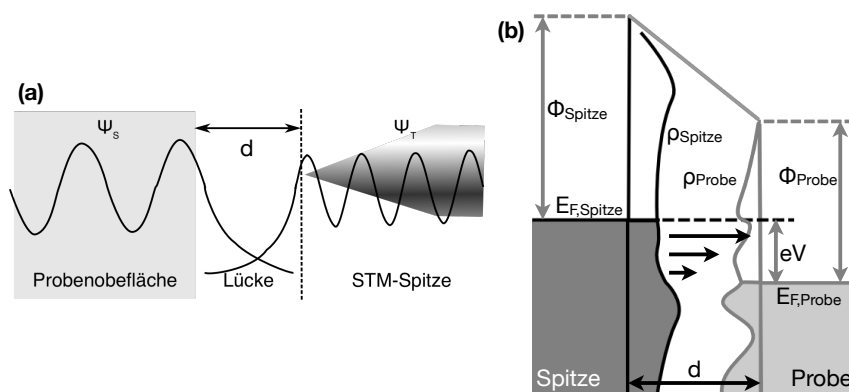


Abbildung 3.1.: (a) Schema der Überlappung der Wellenfunktionen von Probe und STM-Spitze in der Vakuumlücke zwischen Probe und Spitze. (b) Schema der Energieniveaus des Tunnelkontakts. Die angelegte Spannung verschiebt die Fermi-Energie der Spitze in dieser Abbildung nach oben. Eine Verschiebung nach unten ist auch möglich. Die lokalen Zustandsdichten ρ_{Spitze} , ρ_{Probe} und Austrittsarbeiten Φ_{Spitze} , Φ_{Probe} sind dargestellt. Besetzte Zustände sind ausgefüllt.

in einer Veränderung der Oberflächentopographie oder in einer Veränderung der LDOS haben.

Für die STM-Messungen wurde ein kommerzielles UHV-AFM/STM von Scienta Omicron verwendet [114]. Mit diesem Gerät kann sowohl Rasterkraft- (AFM) als auch Rastertunnelmikroskopie im UHV durchgeführt werden. In der vorliegenden Arbeit wurde das Gerät ausschließlich im STM-Modus bei Drücken zwischen $1,0 \cdot 10^{-9}$ mbar bis $7,0 \cdot 10^{-9}$ mbar betrieben. Die UHV-Kammer besteht aus zwei Rezipienten: der Präparationskammer und der Kammer, die das STM beinhaltet. Proben und Spitze werden über eine separate Schleuse in die Analysechamber eingebracht und von dort mit einem Greifer in das STM eingesetzt.

Die Steuerung des STM erfolgte mit einer kommerziellen digitalen Steuereinheit [115, 116]. Mit ihr ist es auch möglich, die Rastertunnelspektroskopie durchzuführen. Während des STM-Scans wird die Probe mittels eines dreidimensionalen Piezomotoraufbaus bewegt. Die Probe ist geerdet, d.h. angelegte Spannungen verschieben die Energieniveaus der Spitze. Abbildung 3.1(b) zeigt die Auswirkung einer angelegten positiven Spannung. Die Fermi-Energie der Spitze wird zu höheren Energien verschoben und die Elektronen der besetzten Zustände der Spitze tunneln in die unbesetzten Zustände der Probe.

Die Präparationskammer wurde mit einer ISE 10-Sputterionenquelle [117] und einem Focus-UHV-Evaporator EFM 3 [95] erweitert. Die Sputterionenquelle dient der Reinigung der Rh(111)-Oberflächen und der Verdampfer dient in diesem Fall der Herstellung der Goldinseln. Für die Herstellung von Graphen wurde die UHV-Kammer um ein Dosirventil erweitert. Der Flansch des Gaseinlasses wurde mit einem Rohr versehen, so dass das Gas

nah bei der Probe austritt.

3.4. Rastertunnelspektroskopie

Während in der STM-Messung die angelegte Spannung konstant gehalten wird, wird bei der Rastertunnelspektroskopie (Scanning Tunneling Spectroscopy, STS) der Tunnelstrom als Funktion der Spannung an einem festen Ort gemessen. Mit dieser Methode hat man Zugriff auf die LDOS der Probe am Ort der Messung. Den Zusammenhang zwischen Tunnelstrom und LDOS haben Tersoff und Hamann bereits 1983 [20, 21] kurz nach der Erfindung des STM hergeleitet. In einfacher Näherung ist die Ableitung des Tunnelstroms nach der Spannung proportional zur LDOS, $dI/dV \propto \rho_{sample}(eV)$ [110].

3.4.1. $I(V)$ -Messung

$I(V)$ -Messungen erfolgen an einem festen Ort der Probenoberfläche. Mit der Wahl der Tunnelstromereinstellung während der STM-Messung wird der Spitzen-Proben-Abstand geregelt. Die Intervallbreite der Spannung richtet sich nach dem verwendeten Spitzenmaterial: Wolframspitzen sind über einen größeren Spannungsbereich stabiler als z. B. Spitzen aus einer Platin-Iridium-Legierung. Die Anzahl der Messpunkte innerhalb des Spannungsintervalls wird so gewählt, dass mindestens ein Abstand von 25 meV [118] zwischen ihnen liegt, da die Energieauflösung bei Raumtemperatur 25 meV beträgt [110, 119]. Während der Messung ist der Feedback-Loop deaktiviert, d. h. der Abstand Probe-Spitze ist konstant.

3.4.2. Korrektur der thermischen Drift

In der Regel sind $I(V)$ -Messungen symmetrisch um $V = 0$. Messungen bei Raumtemperatur zeigen ein asymmetrisches Verhalten. Durch die Temperatur bewegt sich die Spitze in alle drei Raumrichtungen. Diese Bewegung führt zu einer Beeinflussung des gemessenen Tunnelstroms bei einer Bewegung in z -Richtung (senkrecht zur Probenoberfläche). Im Gegensatz zu Bewegungen in der Probenebene kann die Drift in z -Richtung mit der Annahme eines symmetrischen Verhaltens um $V = 0$ korrigiert werden. Die exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Spitzen-Proben-Abstand wird ausgenutzt. Die Korrektur erfolgt durch die Multiplikation von I mit einem Korrekturfaktor $\exp\left[-\ln \frac{I_f}{|I_i|} / (\text{Anzahl Messpunkte} - 1) \cdot \text{Iterator}\right]$, der den Startwert I_i unverändert lässt und mit jedem weiteren Messpunkt größer bzw. kleiner wird und den Endwert I_f symmetrisch zum Betrag von I_i werden lässt. Die Symmetrie um $V = 0$ wird wieder hergestellt.

3. Rastertunnelmikroskopie

3.4.3. dI/dV -Messung

Die dI/dV -Messung erfolgt bei konstantem Spitzen-Proben-Abstand. Dafür wird während der Messung der Feedback-Loop deaktiviert. Das dI/dV -Signal wird über den ausgewählten Spannungsbereich gemessen. Mittels Lock-In-Technik kann die Messung der Ableitung parallel zur primären $I(V)$ -Messung erfolgen. Die Biasspannung wird mit einer Modulationsspannung $V_{mod} = V_M \cos \omega t$ überlagert und der modulierte Tunnelstrom gemessen. Für kleine V_{mod} sind das Signal und seine Amplitude proportional zu dI/dV . Die Energieauflösung ist dabei abhängig von der Amplitude der Modulationsspannung. Ein langsames Scannen von V ist für die dI/dV -Messung nötig, damit über ausreichend Oszillationen von V_{mod} gemittelt werden kann. Der Vorteil ist ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis der STS-Messung. Die Drift limitiert auf der anderen Seite die Zeit der Messung. Eine alternative numerische Ableitung einer gemessenen $I(V)$ -Kurve hat ein deutlich schlechteres Signal-zu-Rausch-Verhältnis.

Für die STS im Rahmen der STS-Messungen wurde ein Stanford-Research-Systems-Model-SR 830-DSP-Lock-In-Verstärker verwendet. Eine Wechselspannung V_{mod} wurde vom Lock-In-Verstärker in den Eingang $V_{MOD IN}$ der STM-Elektronik eingespeist. Die Amplitude von V_{mod} wurde mit 30 mV so gewählt, dass sie größer als die Intervallbreite der Spannung ist. Die Frequenz von V_{mod} wurde bei 500 Hz je nach Experiment so gewählt, dass ein Einfluss äußerer Netzfrequenzen nicht stattfand. Von der STM-Elektronik wurde der $IT MON$ (Spannung proportional zum Tunnelstrom I) mit dem Gleichstromeingang des Lock-In-Verstärkers verbunden. Das Gleichstromsignal wird mit V_{mod} multipliziert. Das dI/dV -Signal ergibt sich dann aus der zeitlichen Mittelung des Produkts. Für die zeitliche Mittelung muss die Zeitkonstante entsprechend gewählt werden, damit über hinreichend viele (> 10) Schwingungen gemittelt wird. Die Amplitude des resultierenden Signals (die Phase kann bei dI/dV -Messungen vernachlässigt werden) wird dann in den $AUX IN 1$ -Kanal der STM-Elektronik eingespeist und in der Messsoftware als $dI/dV(V)$ -Kurven dargestellt und gespeichert.

Die gemessenen dI/dV -Kurven zeigten im Vergleich mit den korrespondierenden $I(V)$ -Kurven deutliche Abweichungen in ihrem Verlauf. Für den Vergleich wurden die $I(V)$ -Kurven mit einem Polynom gefittet und anschließend der Fit nach V abgeleitet. Alternativ zeigte auch die Integration der dI/dV -Kurven keine Übereinstimmung mit den $I(V)$ -Kurven. Versuche die Ursache für diese Abweichung zu finden, waren nicht erfolgreich. Vermutlich war die Modulationsspannung mit 30 mV so groß gewählt, dass Beiträge höherer Ordnungen der Taylor-Entwicklung in [110], Seiten 311 und 312, zusätzliche Beiträge geliefert haben. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, dass die Zeitkonstante zu groß war. Die vorliegende Arbeit verzichtet aufgrund der Abweichung zwischen den $I(V)$ - und dI/dV -Kurven auf eine Präsentation der dI/dV -Kurven. Die Entscheidung für die Verwendung der $I(V)$ -Kurven erfolgte aufgrund der Tatsache, dass der vom STM detektierte Tunnelstrom nach Passieren des Vorverstärkers in die Messelektronik eingespeist wird. Für die Messung mit dem Lock-In-Verstärker wird das Tunnelstromsignal

3.5. Spitzenherstellung

nach dem Vorverstärker in den Lock-In-Verstärker geleitet und dort abgeleitet und erst dann in die Messelektronik geleitet. Die Messungen der $I(V)$ -Kurven erfolgen unmittelbarer und werden nicht durch die Parameter des Lock-In-Verstärker verändert. Sie wird deshalb als zuverlässiger betrachtet und für die Analysen in der vorliegenden Arbeit verwendet.

3.4.4. $Z(V)$ -Messung

Bei $Z(V)$ -Spektroskopie wird die Spannung V bei einem festem Tunnelstrom variiert (Die Regelung der STM-Spitze ist so eingestellt, dass sich die Z -Position der STM-Spitze so verändert, dass der gemessene Tunnelstrom konstant ist.) Im Gegensatz zur $I(V)$ -Spektroskopie bleibt hier der Feedback-Loop aktiviert. Eine Bewegung des gr senkrecht zur Oberfläche resultiert in einer rapiden Änderung des $Z(V)$ -Signals und dominiert Änderungen des Tunnelstroms durch eine elektrostatische Wechselwirkung mit der Spitze. Bei kleinen Strömen dominieren die elektrostatischen Kräfte ($\propto V^2/d$) [120] über die van der Waals-Kräfte ($\propto d^2$) [121] aufgrund des steigenden Spitzen-Proben-Abstands [120, 121].

3.4.5. Energieauflösung

STM- und STS-Experimente wurden ausschließlich bei Raumtemperatur durchgeführt. Dadurch ergeben sich Einschränkungen in der Energieauflösung durch die Modulationsamplitude in der Lock-In-Messung und der thermische Aufweitung der Fermi-Funktion. In der Näherung einer Temperatur von 0 K ist die Fermi-Funktion eine Stufenfunktion (vgl. Abb. 3.1). Mit zunehmender Temperatur verbreitert sich die Fermi-Funktion bei E_F um einen Energiebereich von $k_B T$. Bei Raumtemperatur ist dieser Bereich 25 meV groß [110]. Die Energieauflösung in STS nimmt mit steigender Temperatur ab. Die Modulationsspannung führt zu einer Verbreiterung um $2V_{mod}$. Die Energieauflösung lässt sich als $\Delta E = \sqrt{(2,5 \cdot V_{mod})^2 + (3,3 \cdot k_B T)^2} = \sqrt{(2eV_{mod})^2 + (0,28 \text{ meV K}^{-1} \cdot T)^2}$ zusammenfassen [110, 119]. Im Allgemeinen wird die Modulationsamplitude so gewählt, dass die Spannungsmodulation nicht die Energieauflösung dominiert.

3.5. Spitzenherstellung

Mit der Entwicklung des STM wurde es nötig, verlässliche Verfahren zur Spitzenherstellung zu entwickeln. Die Hauptanforderung an STM-Spitzen ist, dass sie so spitz sind, dass sich am Ende des Drahts nur ein Atom befindet, durch welches der Tunnelstrom fließt. Materialien, die in der Spitzenherstellung favorisiert werden, sind Wolfram und eine Platin-Iridium-Legierung (ein Verhältnis von 90:10 wurde verwendet) [122]. Der Tunnelleitwert der beiden Materialien wird an der Spitze fast ausschließlich durch d_{z^2} -

3. Rastertunnelmikroskopie

Beiträge bestimmt. Sie erlauben dadurch eine höhere Auflösung als Materialien ohne dominierende d_{z2} -Beiträge [123].

Die Herstellung der Spitzen erfolgt in der Regel entweder durch Elektrolyse oder durch das mechanische Zerreißen des Ausgangsdrahts. Beim mechanischen Zerreißen der Pt-Ir-Spitze wird der Spitzendraht mit einer Zange fast durchgeschnitten und der verbleibende Rest wird bis zum Zerreißen des Drahts auseinander gezogen. Diese Methode wird nicht bei Wolfram angewendet, da das Material zu spröde ist.

Die elektrochemische Drop-Off-Lamellen-Methode wurde für die Herstellung von Wolframspitzen angewendet [124–127]. Eine ringförmige Elektrode aus einem Golddraht wird in eine 2 molare NaOH-Lösung getaucht. Durch die Oberflächenspannung der Flüssigkeit bildet sich die Lamelle. Die zweite Elektrode ist ein gerader Wolframdraht, welcher senkrecht durch die Ringmitte angebracht ist und der oben und unten aus der NaOH-Lösung ragt. Zwischen den beiden Elektroden wird eine Spannung zwischen 8 V und 10 V angelegt. Die positive Spannung lag am Wolframdraht an. Bei einem zwischenzeitlichen Zerreißen wird die Lamelle erneuert. Die Elektrolyse reduziert im Bereich der Lamelle den Drahtdurchmesser. Ab einem gewissen Zeitpunkt ist der Durchmesser so gering, dass der Draht durch die Masse des unteren Bereichs gedehnt wird, bis schließlich der Draht reißt [126]. Der herunterfallende Draht wird in einem Behälter mit destilliertem Wasser aufgefangen und als Spitze verwendet. Im Vergleich mit anderen Elektrolyseverfahren spart man hier eine Abschaltautomatik, da der Ätzprozess mit dem Herabfallen der Spitze beendet wird. Die so erzeugten Spitzen zeigen im Rasterelektronenmikroskop Spitzenradien, die kleiner als 50 nm sind [122, 123].

3.6. Dichtefunktionaltheorie

Auch wenn in der vorliegenden Arbeit selbst keine Simulationen durchgeführt wurden, so werden die experimentellen Ergebnisse mit solchen verglichen. Deshalb soll an dieser Stelle kurz die Dichtefunktionaltheorie (DFT) vorgestellt werden, welche Grundlage der zum Vergleich herangezogenen Simulationen ist. Die DFT wurde von Walter Kohn entwickelt, der dafür 1998 den Nobelpreis in Chemie erhielt [128]. Mittels DFT ist man in der Lage den quantenmechanischen Grundzustand eines Vielteilchensystems zu simulieren [129]. Der Vorteil ist, dass die Schrödinger-Gleichung für das Vielelektronensystem nicht vollständig gelöst werden muss.

Die Grundlage ist das Hohenberg-Kohn-Theorem [130], nach dem ein Potential und die Wellenfunktion des Grundzustands eindeutig für eine gegebene Elektronendichteverteilung definiert sind. Dadurch reduziert sich die Anzahl der notwendigen Variablen von $3N$ (dreidimensionale Wellenfunktion eines jeden Teilchens) auf 3 (dreidimensionaler Ortsparameter der Elektronendichteverteilungsfunktion). Mittels der DFT wird die Elektronendichte des Grundzustands bestimmt. Aus ihr können alle weiteren Eigenschaften des Grundzustands bestimmt werden. Die Berechnung kommt dabei ohne fundamentale

3.6. Dichtefunktionaltheorie

Materialeigenschaften aus. Durch die Anwendung der Born-Oppenheimer-Näherung [131] werden in der DFT nur die Elektronen quantenmechanisch behandelt.

Die Anwendung der DFT ist zur Zeit auf ca. 1000 Atome durch die Leistungsfähigkeit der Computer begrenzt [132]. Für größere System muss dann auf alternative Näherungsverfahren ausgewichen werden. Im Fall von Graphen bietet sich das Tight-Binding-Modell an [133]. Dieses ist weniger rechenintensiv als die DFT. Das Tight-Binding-Modell hat die Prämisse, dass die Elektronen eng an das Atom gebunden sind, und mit ihm wird die elektronische Bandstruktur berechnet. Es gibt erste Ansätze, beide Methoden zu kombinieren, um die Vorteile der DFT auch für große Systeme anzuwenden [134, 135].

4. Deformation des Graphens in STM-Messungen

Rastertunnelmikroskopie an Graphen zeigt Deformationen des gr und keine glatte Oberfläche [136, 137]. Die Deformationen haben meist unterschiedliche Ursachen. Ripples bilden sich aufgrund der thermischen Stabilität des zweidimensionalen gr-Kristalls aus. Falten dienen dem gr zur Reduzierung der Dehnung der Kohlenstoffbindungen. Die Dehnung ist induziert durch Unebenheiten des Substrats.

4.1. Welligkeit

Bei CVD-gewachsenem gr auf Kupferfolie kommt es zur Ausbildung einer Welligkeit, d. h. das gr ist nicht glatt. Wie zuvor bereits im Rahmen des Mermin-Wagner-Theorems [54] ausgeführt wurde (vgl. Kap. 2.1), ist die Welligkeit eine Deformationen der gr-Lage senkrecht zur Oberfläche und ermöglichen die Existenz des gr. Die Welligkeit entspricht unregelmäßigen Wölbungen im gr. Ein Beispiel für eine solche Welligkeit ist in Abb. 4.1(a) wiedergegeben. Aus Abb. 4.1(c) ergibt sich eine durchschnittliche Breite von 16,4 nm und eine Höhe von 4,7 Å. Durch die statistische Natur der Welligkeit sind die Werte nicht repräsentativ, verdeutlichen aber, dass die Deformation durch die Welligkeit langreichweitig sind; zumindest im Maßstab einer STM-Messung.

Durch die Welligkeit ist das gr-Gitter teilweise signifikant gestört [138, 139]. In verschiedenen Bereichen des STM-Bildes können verschiedene Konfigurationen der Atome beobachtet werden. In wenig deformierten Bereichen ist das gr entspannt und die bekannte Wabenstruktur wird beobachtet. In den anderen Bereichen mit einer hohen Deformation wird ein dreieckiges Muster analog dem des Graphits beobachtet. Die Konsequenz ist die Ausbildung von Pseudo-Magnetfeldern, die durch die Deformation induziert sind [138, 140–142]. Die Größe dieser Pseudo-Magnetfelder ist dabei abhängig von der Verteilung der Deformationen und erreicht leicht Werte von bis zu 30 T [138].

Die angelegte Spannung zwischen gr und STM-Spitze erzeugt ein elektrisches Feld. Ist die Spannung groß genug, wird das gr von der STM-Spitze angezogen und der gemessene Tunnelstrom erhöht sich entsprechend. Bei aktiviertem Feedback der Spitze wird diese zurückgezogen, um den Tunnelstrom konstant zu halten. Damit spiegelt die Positionsveränderung der Spitze die vertikale Bewegung der gr-Lage im elektrischen Feld wieder. Der Grad der Bewegung ist abhängig von der Stärke der attraktiven

4. Deformation des Graphens in STM-Messungen

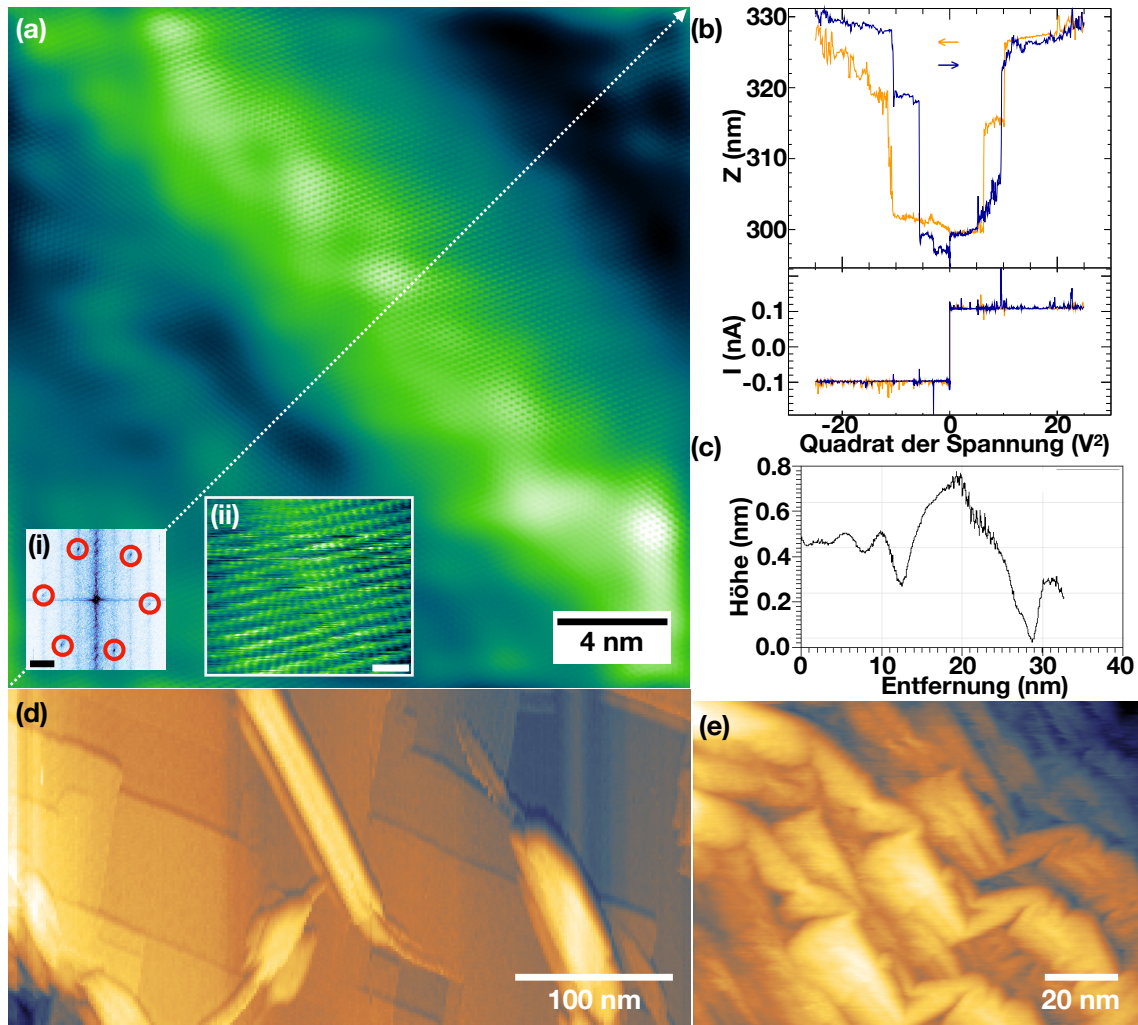


Abbildung 4.1.: (a) Atomar aufgelöstes STM-Bild der Welligkeit auf gr/Cu-Folie. $V = 100$ mV, $I = 0,2$ nA. Einsatz (i) zeigt die Brillouin-Zone des gr (Maßstab $12,5 \text{ nm}^{-1}$). Einsatz (ii) zeigt atomar aufgelöstes gr/Cu-Folie (Maßstab 1 nm). $V = 100$ mV, $I = 0,2$ nA. (b) $Z(V)$ -Spektroskopie. (c) Höhenprofil der Welligkeit in (a) entlang des Pfeils. (d) STM-Bild gr/Cu-Folie mit Stufen des Kupfers. $V = 100$ mV, $I = 0,1$ nA. (e) STM-Bild gr/Cu-Folie mit Ripples. $V = -200$ mV, $I = 0,1$ nA.

elektrostatischen Kräften und der abstoßenden Kräften. Attraktive van der Waals-Kräfte durch das Substrat induzieren eine Rückstellkraft in der gr-Membran. Die jeweiligen Beiträge werden durch die Kontaktfläche von gr und Substrat bestimmt. Das Glätten der Deformation des gr und die lokale Ablösung des gr vom Substrat sind in der $Z(V)$ -Spektroskopie in Abbildung 4.1(b) als Sprung zu beobachten. Er tritt spontan auf, wenn der Betrag der Bias-Spannung zwischen STM-Spitze und Probe hinreichend groß ist. Dieser Prozess wurde zuvor schon auf freistehenden gr-Membranen untersucht [143, 144]. Die statistische Auswertung der Höhe der Sprünge und der Kraft ($\propto V^2$) in den $Z(V)$ -Kurven in Abhängigkeit von der Struktur des gr gibt Hinweise auf eine unterschiedliche Stärke des Effekts. Wird eine Welligkeit im gr beobachtet wie in Abb. 4.1(e), sind die Sprünge in der Tendenz größer als im Fall in Abb. 4.1(d) bei dem sich das gr flach an die Substratstufen anpasst. Eine detaillierte Analyse und ein Vergleich mit den Ergebnissen für freistehende gr-Membranen steht noch aus. Die Anwendung der Ergebnisse vorangegangener Arbeiten zu freistehenden gr-Membranen [22] können es ermöglichen, die Stärke der Wechselwirkung zwischen gr und Substrat zu bestimmen und Aussagen über die Stärke der Wechselwirkung zu quantifizieren.

4.2. Falten

STM von gr auf 300 nm SiO_2 auf einem Si(111)-Wafer in Abb. 4.2(a) zeigt eine rauhe Oberfläche. Das gr reproduziert die Unebenheiten des SiO_2 [145]. Im Zentrum verläuft ein gerader Bereich, in dem das gr deutlich höher als seine Umgebung ist. Das Höhenprofil in Abb. 4.2(b) zeigt auch, dass die Erhebung die sonstigen Unebenheiten übersteigt. Die Falte formt sich während des Abkühlens nach der gr-Herstellung mittels CVD. Unterschiedliche thermische Expansion zwischen gr und Substrat erzeugen mechanische Spannungen im gr. Diese Spannungen werden an der Falte gelöst [146]. Beim Abkühlen bauen sich im gr kompressive Spannungen auf. Graphen nimmt einen metastabilen Zustand ein. Ist die Dehnungsenergie groß genug, bilden sich Falten aus.

Das gr dieser Probe wurde auf Cu-Folie erzeugt und dann auf das SiO_2 transferiert (vgl. Kapitel 2.3.9). Die Falten entstanden auf der Cu-Folie und sind während des Austauschs des Substrats durch das PMMA erhalten geblieben. In Abb. 4.1(d) sind solche Falten auf gr/Cu-Folie erkennbar. Falten treten auch bei gr auf Übergangsmetallen auf, trotz der Ausbildung von Überstrukturen [147]. Die Ausbildung von Falten ist problematisch für den praktischen Einsatz von gr. Die Ausbildung der Falte resultiert in einer Inhomogenität der mechanischen und elektronischen Eigenschaften über oder entlang der Falte durch die Deformation. Insbesondere Messungen zur Bestimmung des Elastizitätsmoduls mittels $Z(V)$ -Spektroskopie werden in der Nähe von Falten verfälscht, da nicht an das Substrat gebundenes gr zu höheren Sprüngen in $Z(V)$ -Kurven führen können.

4. Deformation des Graphens in STM-Messungen

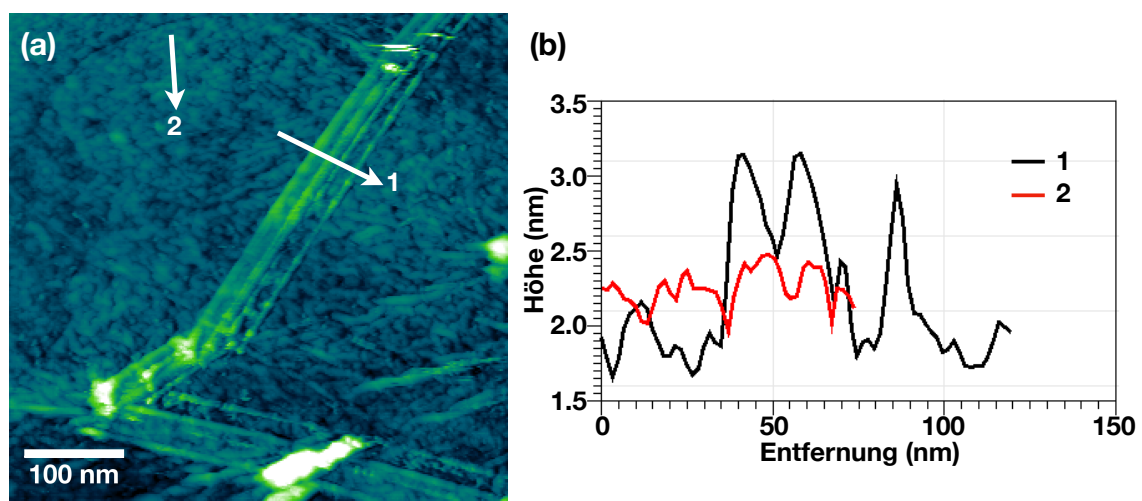


Abbildung 4.2.: (a) STM-Bild von gr auf 300 nm SiO₂ auf Si(111). V = 100 mV, I = 0,2 nA. (b) Höhenprofile entlang der Pfeile über die Falte (1) und auf der Ebene (2).

5. Moiré-Muster und ihr Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften von Graphen

Monolagen auf einkristallinen Substraten wechselwirken geometrisch miteinander [82]. Diese Wechselwirkung lässt sich als periodische Deformation der obersten Schicht senkrecht zur Oberfläche in STM-Messungen beobachten. Analog zum optischen Phänomen, welches bei der Überlagerung zweier regelmäßiger Strukturen entsteht, wird die Überstruktur in diesem Fall Moiré-Muster genannt. Im Falle von kommensurabler Periodizität spricht man auch von Überstrukturen. Bei den meisten CVD-gewachsenen gr-Lagen auf (111)-orientierten Übergangsmetallen werden Moiré-Muster beobachtet: Rh(111) [148, 149], Ir(111) [150, 151], Pt(111) [149] und Cu(111) [152].

5.1. Geometrie des Moiré-Gitters

Auch wenn das Moiré-Muster dreidimensional ist, z. B. die Korrugation beim gr/Rh(111), so wird seine Periodizität dennoch nur in der xy -Ebene beschrieben. Es ist als periodische Struktur zweidimensional, da es sich in z -Richtung erst wieder im Unendlichen wiederholt [82]. An dieser Stelle soll nur eine kurze Zusammenfassung der theoretischen Beschreibung eines allgemeinen Moiré-Musters erfolgen. Für eine detaillierte Herleitung sei auf die Arbeit von K. Hermann [82] verwiesen.

In Abbildung 5.1 sind die Gittervektoren des Moiré-Musters als \underline{R}_{M1} und \underline{R}_{M2} bezeichnet, die Gittervektoren der Substratoberfläche mit \underline{R}_{s1} und \underline{R}_{s2} und die Gittervektoren der obenaufliegenden Lage mit \underline{R}_{o1} und \underline{R}_{o2} . Die Gittervektoren von Substrat und der aufliegenden Lage lassen sich mittels einer linearen Transformation ineinander überführen [82]:

$$\begin{pmatrix} \underline{R}_{o1} \\ \underline{R}_{o2} \end{pmatrix} = \underline{\underline{M}} \cdot \begin{pmatrix} \underline{R}_{s1} \\ \underline{R}_{s2} \end{pmatrix} \quad (5.1)$$

mit der 2×2 Transformationsmatrix $\underline{\underline{M}}$ [153]. Die Überstruktur ist das Inverse der Superposition der Fourierreihen von gr und Substrat. Die resultierende Funktion enthält einen Faktor, welcher selbst periodisch ist und damit die Periodizität des Moiré-

5. Moiré-Muster und ihr Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften von Graphen

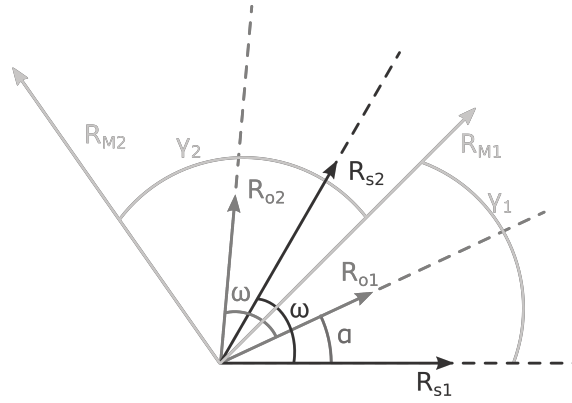


Abbildung 5.1.: Definition der Gittervektoren und Winkel des Substrates $\underline{R}_{s1}, \underline{R}_{s2}$ und ω , gr $\underline{R}_{o1}, \underline{R}_{o2}$ und ω und des Moiré-Gitters $\underline{R}_{M1}, \underline{R}_{M2}, \gamma_1$ und γ_2 . α ist der Rotationswinkel in der Ebene zwischen gr und Substrat.

Gitters repräsentiert. Der Zusammenhang zwischen den Moiré-Gittervektoren und den Gittervektoren des Substrats lässt sich ableiten als

$$\begin{pmatrix} \underline{R}_{M1} \\ \underline{R}_{M2} \end{pmatrix} = \underline{P} \cdot \begin{pmatrix} \underline{R}_{s1} \\ \underline{R}_{s2} \end{pmatrix} \quad (5.2)$$

mit $\underline{P} = (\underline{1} - \underline{M})^{-1} \underline{M}$. Dadurch dass \underline{R}_{si} und \underline{R}_{oi} mit $i = 1, 2$ in der Größe vergleichbar sind, folgt, dass \underline{R}_{Mi} deutlich größer als die Gittervektoren des Substrats ist [82]. Aus dieser Transformation lassen sich fünf Parameter ableiten, die das Moiré-Muster beschreiben und mit Informationen aus STM-Messungen verglichen werden können. κ_1 und κ_2 geben das Längenverhältnis zwischen R_{Mi} und R_{si} mit $i = 1, 2$ an:

$$\begin{aligned} \kappa_1 &= \frac{R_{M1}}{R_{s1}} = \frac{p_1}{\Delta} \sqrt{1 + p_2^2 - 2p_2 \cos(\alpha)}, \\ \kappa_2 &= \frac{R_{M2}}{R_{s2}} = \frac{p_2}{\Delta} \sqrt{1 + p_1^2 - 2p_1 \cos(\alpha)} \end{aligned} \quad (5.3)$$

mit den ganzzahligen Skalenfaktoren p_1 und p_2 , die die Gitterkonstante von gr mit den Gitterkonstanten des Substrats verknüpfen und $\Delta = 1 + p_1 p_2 - (p_1 + p_2) \cos(\alpha) + (p_1 - p_2) \cot(\alpha) \sin(\alpha)$ [82]. Der Winkel α ist der Winkel, um den die beiden Gitter (der oberen Lage und des Substrats) gegeneinander verdreht sind. Zwei weitere Parameter sind die beiden Winkel, um die die Gittervektoren des Moiré-Musters gegen \underline{R}_{s1} und \underline{R}_{s2} verdreht sind [82]:

$$\tan(\gamma_1) = \frac{\sin(\alpha)}{\cos(\alpha) - p_2} \quad \text{und} \quad \tan(\gamma_2) = \frac{\sin(\alpha)}{\cos(\alpha) - p_1}. \quad (5.4)$$

5.2. Moiré-Muster durch unterschiedliche Gitterkonstanten

Der letzte Parameter ist der Winkel den \underline{R}_{M1} und \underline{R}_{M2} aufspannen [82]:

$$\tan(\delta) = \frac{\Delta \cdot \tan(\omega)}{1 + p_1 p_2 - (p_1 + p_2) \cos(\alpha) + (p_2 - p_1) \tan(\omega) \sin(\alpha)}. \quad (5.5)$$

Der Winkel ω wird von den Gittervektoren des Substrats aufgespannt. Der allgemeine Ansatz erlaubt die Beschreibung aller Moiré-Gitter, auch solcher, die genau genommen nicht periodisch sind und in Form und Größe veränderlich sind. Moiré-Gitter mit Gitterkonstanten kommensurabel zum Substrat treten dann auf, wenn die Gitter von Substrat und gr dieselbe Struktur haben und die Moiré-Gitterkonstante ein ganzzahliges Vielfaches der Gitterkonstanten von Substrat oder gr sind [82, 154].

Die Beobachtung von Moiré-Gittern in STM-Experimenten ist durch den experimentellen Aufbau begrenzt. Wenn in STM-Experimenten das Substrat nicht beobachtet wird, kann nicht bestimmt werden ob das Moiré-Gitter exakt kommensurabel ist. Thermische Drift und Piezokriechen beschränken die Genauigkeit der zugänglichen geometrischen Parameter. Ein Fehler von bis zu 10% muss bei der Messung von Winkeln und Gitterkonstanten mit einbezogen werden [154]. Weiterhin muss beachtet werden, dass STM-Bilder keine reine topographische Abbildung der Oberfläche sind. Ergänzende Messungen mit anderen Verfahren, z. B. LEED, erlauben eine genauere Bestimmung der Parameter des Moiré-Gitters.

5.2. Moiré-Muster durch unterschiedliche Gitterkonstanten

Substrate wechselwirken unterschiedlich stark mit gr. Graphen auf Rhodium in (111)-Orientierung ist nach gr/Ru(0001) das System mit der zweitstärksten Wechselwirkung zwischen gr und Substrat. Gleichzeitig bildet sich durch die unterschiedlichen Gitterkonstanten ein Moiré-Muster aus. Dieses wurde bereits in STM-Messungen untersucht und durch begleitende DFT-Berechnungen theoretisch beschrieben [17]. Diese DFT-Rechnungen sagen auch eine Hybridisierung zwischen den gr- und Rh-Orbitalen voraus. Eine experimentelle Untersuchung dieser Vorhersage fand aber nicht statt. Die vorliegende Arbeit schließt diese Lücke durch die Untersuchung des Systems gr/Rh(111).

Die theoretische Beschreibung des Moiré-Musters genügt, um zu zeigen, dass allein unterschiedliche Gitterkonstanten von gr und Substrat ausreichend sind, damit sich ein Moiré-Muster ausbildet. Die Gitter von gr und Rh sind parallel ($\alpha = 0$), d.h. sie sind nicht gegeneinander verdreht. Mit einer isotropen Skalierung der Gittervektoren ist

5. Moiré-Muster und ihr Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften von Graphen

$p_1 = p_2 = p$ und $a_{gr} = p \cdot a_{Rh}$. Die allgemeinen Moiré-Parameter vereinfachen sich zu

$$\kappa_i = \frac{R_{Mi}}{R_{Si}} = \kappa = \frac{p}{|1 - p|}, \quad (5.6)$$

$$\gamma_i = \gamma = \begin{cases} 0^\circ & \text{für } p < 1, \\ 180^\circ & \text{für } p > 1 \end{cases} \quad (5.7)$$

mit $i = 1, 2$ [82]. Die Werte für γ zeigen deutlich, dass die Moiré-Gittervektoren immer (anti-)parallel zu den Basisvektoren des Substrats sind. Dadurch hat das Moiré-Muster auch in diesem Fall dasselbe Bravaisgitter wie das Substrat [82]. Damit Moiré-Muster im STM beobachtet werden können, muss κ hinreichend groß sein.

5.2.1. Strukturelle Informationen durch STM-Messungen

Graphen auf Übergangsmetallen zeigt in STM-Messungen Moiré-Gitter mit einer großen Periodizität und einer vertikalen Deformation des gr [155]. Graphen auf Rh(111) bildet durch den Unterschied von ca. 9% in den Gitterkonstanten ($a_{gr} = 0,246\text{nm}$ [7] und $a_{Rh} = 0,269\text{nm}$ [85]) eine (12×12) -gr-auf- (11×11) -Rh(111)-Überstruktur aus [17, 85, 149, 156, 157]. In Bezug auf die Stärke der Wechselwirkung von gr mit der Rh(111)-Oberfläche reiht sich das System zwischen den beiden häufig untersuchten Systemen gr/Ir(111) und gr/Ru(0001) ein [17]. Die Morphologie des Moiré-Musters bestimmt sich aus der Verformungsenergie und der Bindungsenergie an das Substrat [157]. Die Bindung an das Substrat erfolgt effizient durch Hybridisierung der π -Elektronen des Kohlenstoffs mit den bevorzugten d -Zustände des Metalls, welche von der elektronischen Struktur des Rh(111) abhängen [157]. Bei hinreichend großen Bindungsenergien unterstützt die vertikale Deformation die Bindung und wird einer Dehnung der Kohlenstoffbindungen des gr in der Ebene vorgezogen. Die Dehnung der Kohlenstoffbindungen des gr ist kleiner als 0.1% für die Anpassung an die (12×11) -Struktur auf Rh(111) und kostet somit nur 0,0001 eV pro C-Atom [157].

Die beobachtete Gitterkonstante des Moiré-Musters in Abb. 5.2(a) beträgt $(2,93 \pm 0,4)\text{nm}$. Dies stimmt mit LEED-Daten aus Ref. [158] und DFT-Rechnungen in Ref. [17] überein. Vier verschiedene Symmetrieregionen sind anhand von Kontrastunterschieden unterscheidbar (in Abb. 5.2(a) als *ATOP*, *FCC*, *HCP* und *BRIDGE* gekennzeichnet). Die Bezeichnungen beziehen sich auf die Lage des Zentrums der gr-Wabe bzgl. des darunterliegenden Rh(111)-Gitters in ABC-Stapelfolge. Der hellste Kontrast kennzeichnet die *ATOP*-Regionen und die dunklen Regionen entsprechen *BRIDGE*-Regionen. *FCC*- und *HCP*-Regionen haben einen mittleren Kontrast. Im Vergleich sind die *FCC*-Regionen in Abb. 5.2(a) heller als die *HCP*-Regionen. Die Struktur der Moiré-Einheitszelle ist im Detail in Abbildung 5.2(c) wiedergegeben. Die Symmetriepositionen unterscheiden sich in der Position der Mitte der gr-Sechsecke über den Rh-Atomen der obersten drei Rh-Lagen. Das

5.2. Moiré-Muster durch unterschiedliche Gitterkonstanten

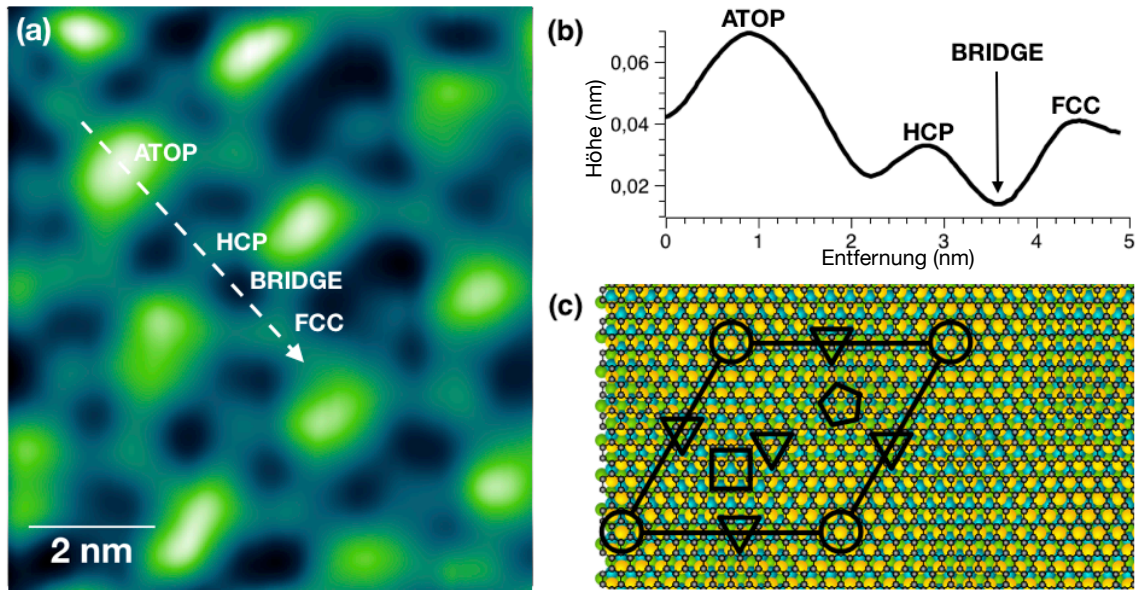


Abbildung 5.2.: (a) STM-Bild des Moiré-Musters von gr/Rh(111). $V = -0,3 \text{ mV}$, $I = 0,5 \text{ nA}$. Die Moiré-Symmetrieregionen sind gekennzeichnet. Auf die Messdaten wurde eine eindimensionale schnelle Fouriertransformation angewendet und damit von Artefakten bereinigt. (b) Höhenprofil entlang der Linie in (a). (c) Hartkugelmodell von Graphen (schwarz) auf Rh (Oberflächenlage: gelb, erste Lage darunter: blau, zweite Lage unter der Oberfläche: grün). Die Symmetrieregionen sind gekennzeichnet mit Kreis (*ATOP*), Fünfeck (*FCC*), Quadrat (*HCP*) und Dreieck (*BRIDGE*) [89].

Arrangement der Atome der einzelnen Symmetrieregionen kann Abb. 5.2(c) entnommen werden. An der *ATOP*-Region befindet sich ein Rh(111)-Oberflächenatom im Zentrum des Kohlenstoffrings, die einzelnen C-Atome sitzen abwechselnd über Rh-Atomen der zweiten und dritten Rh-Lage. Die C-Atome bei *FCC* befinden sich abwechselnd über Rh-Atomen der ersten und zweiten Rh-Lage und bei *HCP* abwechselnd über der ersten und dritten Rh-Lage. Ein Rh-Oberflächenatom überbrückt die C-C-Bindung in der *BRIDGE*-Region.

Die Deformation senkrecht zur Oberfläche variiert nach DFT-Rechnungen um 100 pm zwischen maximaler und minimaler Auslenkung [157]. Für den Vergleich mit den im STM gemessenen Werten muss einbezogen werden, dass es sowohl elektronische und topographische Beiträge im STM gibt. Deshalb lassen sich die Werte aus Abb. 5.2(b) nicht quantitativ, sondern nur qualitativ miteinander vergleichen. Aus DFT-Rechnungen für das System gr/Rh(111) [17] kann geschlossen werden, dass der Kontrast des Moiré-Gitters in STM-Messungen durch die reale Deformation der gr-Lage dominiert wird. Variationen der LDOS und der Austrittsarbeit treten auf, spielen aber eine untergeordnete Rolle. Durch die fehlende Kenntnis des absoluten Abstands Spitze-Probe sind ausschließlich relative Abstände aussagekräftig. Höhenmessungen entlang der Linie in Abb. 5.2(a) sind

5. Moiré-Muster und ihr Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften von Graphen

in Abb. 5.2(b) dargestellt und zeigen Höhendifferenzen von $0,4 \text{ \AA}$ (*ATOP-HCP*), $0,2 \text{ \AA}$ (*HCP-BRIDGE*) und $0,3 \text{ \AA}$ (*FCC-BRIDGE*). Die Werte sind innerhalb der experimentellen Unsicherheiten konsistent mit denen aus DFT-Rechnungen [17, 157].

5.2.2. Elektronische Struktur aus STS-Messungen

$I(V)$ -Spektroskopie wurde entlang der Linie in Abb. 5.3(a) durchgeführt. Repräsentative $I(V)$ -Kurven der vier Symmetrieregionen sind in Abb. 5.3(b) dargestellt. Die Kurvenverläufe der *ATOP*-, *FCC*- und *HCP*-Symmetrieregionen sind vergleichbar mit freistehenden gr. Für kleine Spannungen scheint in Abb. 5.3(b) eine lineare Näherung der $I(V)$ -Kurve möglich zu sein. Der Tunnelwiderstand $R = V/I$ beträgt $1,4 \text{ G}\Omega$.

Die Kurven der *BRIDGE*-Region variieren deutlich und zeigen zusätzliche Beiträge von 300 pA bei etwa $\pm 100 \text{ mV}$ für besetzte und unbesetzte Zustände. Dadurch verringert sich der Tunnelwiderstand um $0,3 \text{ G}\Omega$. Die besondere Form der Spektroskopiekurve der *BRIDGE*-Region ist innerhalb des Moiré-Musters stark lokalisiert. Der Abstand zwischen der *BRIDGE*-Region und der, auf der Linie in Abb. 5.3(a), nächstgelegenen *HCP*-Region ist ca. 1 nm . Innerhalb der *BRIDGE*-Region wurde an mehreren äquidistanten Punkten $I(V)$ -Spektroskopie durchgeführt. Nur bei den Spektroskopiekurven im Zentrum der *BRIDGE*-Region wurden Beiträge durch die Hybridisierung beobachtet. Die Hybridisierung zwischen gr und Rh kann folglich nur dort beobachtet werden, wo der Abstand zwischen gr und Rh minimal ist und die Rh-Oberflächenatome die C-C-Bindungen des gr überbrücken.

Der hohe Grad der Deformation der gr-Lage (vgl. Abb. 5.3(c) und (d)) führt zu einer Veränderung der chemischen Umgebung der C-Atome und zu einer Variation der elektronischen Eigenschaften des gr [149] an ausgewählten Regionen. Die LDOS von gr an der *ATOP*-Position ist vergleichbar mit der von freistehendem gr [160]. Die σ - und π -Zustände verschieben sich an der *BRIDGE*-Position um 1 eV hin zu höheren Bindungsenergien [157]. Die Variation zeigt die unterschiedliche Stärke der Hybridisierung zwischen den Valenzbandzuständen von gr und Rh(111) auf [17].

DFT-Rechnungen [129] zeigen, dass die π -Orbitale von C-Atomen mit den $d_{xz,yz}$ -Orbitalen des Metalls hybridisieren. Dadurch alternieren im Moiré-Gitter physisorbierende Regionen mit Regionen, die chemisch wechselwirken [157]. Die Anordnung der beiden äquivalenten Untergitter des gr über denen der Rhodiumoberfläche bricht die Symmetrie der beiden Untergitter [157]. Die π -Elektronen werden in den Bereich zwischen gr und Rh polarisiert und sind jetzt lokalisiert. Im Fall von freistehendem gr sind die π -Orbitale über der Kohlenstoffebene delokalisiert. Diese Lokalisation impliziert eine partielle Ladungsverarmung für C-Atome die nicht unmittelbar über einem Rh-Oberflächenatom sitzen, da sich die Ladungen direkt oberhalb der Oberflächenatome des Rh konzentrieren. Die σ -Orbitale sind von diesem Prozess nur minimal betroffen [157].

Im topographischen Minimum der *BRIDGE*-Position akkumulieren sich die Ladungen unterhalb der C-C-Bindung mit einem Ladungstransport vom Rh zum gr. Berechnungen der LDOS für den Rh-Bulk zeigen zwei symmetrische Peaks durch die $d_{xz,yz}$ -Orbitale um

5.2. Moiré-Muster durch unterschiedliche Gitterkonstanten

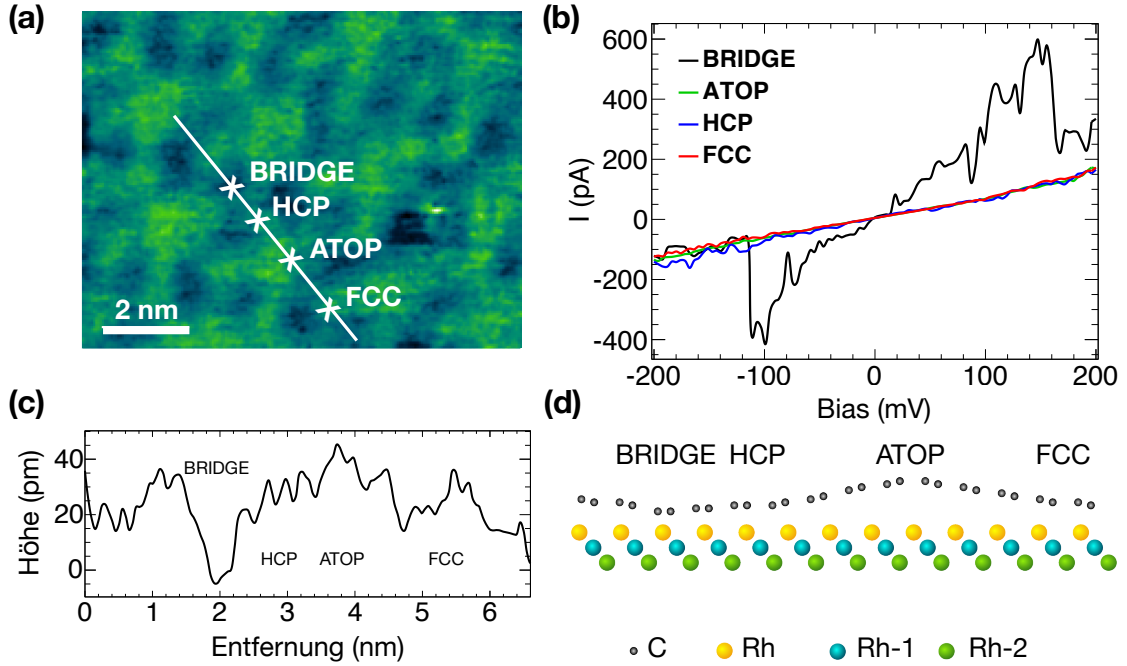


Abbildung 5.3.: (a) STM-Topographie von gr/Rh(111) mit den gekennzeichneten Symmetrieregionen. (b) $I(V)$ -Spektren, genommen an den in (a) markierten Positionen. $V = -300\text{ mV}$, $I = 200\text{ pA}$. (c) STM-Höhenprofil entlang der Linie in (a). (d) Hartkugelmodell des topographischen Profils entlang der Linie in (a) [159].

die Fermi-Energie. [161, 162] Die Position der Peaks in der LDOS von Rh entsprechen den Peaks, die in den Spektroskopiedaten der *BRIDGE*-Position beobachtet werden können. Mit der Variation des Abstands zwischen gr und Rh und der damit einhergehenden Variation des elektronischen Einflusses auf das gr variiert die Austrittsarbeit des Systems gr/Rh um etwa 1 eV [157]. Die Hybridisierung reagiert empfindlich auf Veränderungen des Lagenabstands. Eine Erhöhung des Abstands um 20 pm (vgl. Abb. 5.2(b) Höhenunterschied zwischen *BRIDGE* und *HCP*) ist ausreichend, damit sich Rh- und C-Atome elektronisch entkoppeln [149]. Deshalb unterliegen die *ATOP*-, *FCC*- und *HCP*-Regionen keiner messbaren Hybridisierung. Obwohl gr/Rh(111) das System mit der zweitstärksten Wechselwirkung zwischen gr und Substrat nach gr/Ru(0001) ist [157], zeigen die Ergebnisse, dass gr an die Rh(111)-Oberfläche nur in den *BRIDGE*-Regionen „punktgeschweißt“ ist. Diese Beobachtung unterstützt Vorhersagen aus DFT-Rechnungen, die eine Hybridisierung in der *BRIDGE*-Region vorhersagen [17].

5.3. Moiré-Muster durch gegenseitige Rotation atomarer Gitter

In Kapitel 5.2 wurde gezeigt, dass eine starke Wechselwirkung zwischen gr und Substrat zu einer Hybridisierung bei geringen gr-Substrat-Abständen führt. Die ergänzende Untersuchung am schwach wechselwirkenden System gr/HOPG soll validieren, dass die Hybridisierung auf stark wechselwirkenden Systeme beschränkt ist und in einem schwach wechselwirkenden System nicht auftritt. Dazu wurden Messungen auf gr/HOPG analog zu denen aus Kapitel 5.2 durchgeführt.

HOPG besteht aus schwach gekoppelten Lagen von Kohlenstoffatomen, die in Bernal-Schichten (AB-Stapelung) angeordnet sind. Das Resultat ist eine Asymmetrie der Atome in einer Lage. Die Atome bilden zwei hexagonale Untergitter mit Atomen vom Typ 1 und 2 aus. Typ 1-Atome befinden sich direkt über C-Atomen der darunterliegenden Lage. Typ 2-Atome befinden sich direkt über dem Zentrum einer Kohlenstoffwabe der Lage darunter. Die Variation der Lagenposition führt zu einer starken Veränderung der lokalen Zustandsdichte (LDOS) an der Fermienergie E_F zwischen den einzelnen Atomen.

Die Reinigung von HOPG mit Klebestreifen entfernt eine hohe Anzahl an Lagen des HOPG-Kristalls. Dieser Prozess erfolgt nicht immer perfekt entlang der Basalebene und Fragmente teilweise angehobener Lagen formen manchmal schwach gekoppelte Schichten auf der Oberfläche. Diese Lagen können in Bezug zu der Orientierung der Lagen im verbleibenden HOPG-Kristall gedreht sein. Diese schwach gekoppelten Lagen verhalten sich wie gr, welches auf das HOPG aufgebracht wurde. Im Fall einer Rotation der Gitter gegeneinander wird ein Moiré-Gitter beobachtet.

Die Herstellung von van der Waals-Heterostrukturen durch das Stapeln verschiedener zweidimensionaler Materialien hat das Interesse an gr erneuert, da durch Heterostrukturen eine Funktionalisierung von gr möglich ist [16]. Eine einfache Heterostruktur ist zweilagiges gr bzw. gr auf einer HOPG-Oberfläche. Insbesondere wenn die beiden oberen Lagen gegeneinander verdreht sind, ist das System trotz seiner Einfachheit von besonderem physikalischen Interesse. Der Prozess des Verdrehens führt zu einer Gitteranpassung in Form des Moiré-Gitters [163]. Die Deformation des gr durch das Moiré-Gitter hat einen unmittelbaren Einfluss auf die lokalen elektronischen Eigenschaften des gr, z. B. die Ausbildung isolierender Zustände im gr [16, 164, 165]. Das mit dem Moiré-Gitter variierende Potential kann zur Hybridisierung der beiden Lagen mit starker Interlagenkopplung führen [163, 166–169]. Die Stärke der Hybridisierung ist dabei abhängig vom Winkel, um den die beiden Lagen gegeneinander verdreht sind.

Die identischen Gitter von gr und HOPG [170, 171] bilden ohne eine Rotation zueinander kein Moiré-Gitter aus (Abb. 5.4(a)). Bereits für Rotationswinkel α kleiner als 10° werden Moiré-Gitterkonstanten $R_{\text{Moiré}}$ beobachtet, die viel größer als die Gitterkonstante von Graphen a_{gr} sind. Die Beziehung zwischen den beiden Gitterkonstanten ist $R_{\text{Moiré}} = a_{gr}/(2|\sin(\alpha/2)|)$ [82]. Dieser Zusammenhang zwischen Moiré-Gitterkonstante

5.3. Moiré-Muster durch gegenseitige Rotation atomarer Gitter

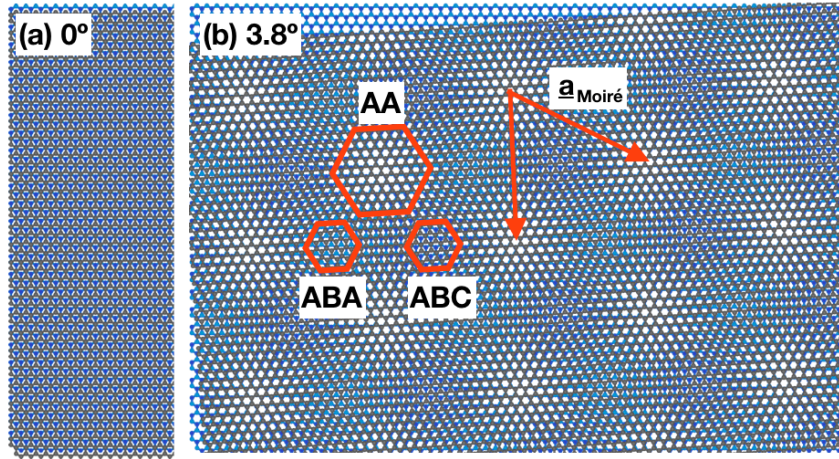


Abbildung 5.4.: Hartkugelmodell von gr/HOPG für zwei Rotationswinkel. Dargestellt sind die Kohlenstoffatome der gr-Lage (grau) und der ersten beiden HOPG-Lagen (dunkel- und hellblau) [159]. (a) $\alpha = 0$. (b) $\alpha = 3,8^\circ$ mit Moiré-Gitter und den Symmetrieregionen. Die Einheitszelle ist durch Pfeile gekennzeichnet.

und gr-Gitterkonstante gilt nur im Intervall von 0° bis 60° . Hexagonale Gitter sind rotationssymmetrisch und befinden sich bei ganzzahligen Einheiten von 60° in derselben Konfiguration wie bei 0° . Die theoretische Beschreibung des Moiré-Musters erfolgt anhand der Formeln der allgemeinen Beschreibung in Kapitel 5.1, in denen $p_1 = p_2 = 1$ gesetzt wird. Die entsprechenden Parameter des Moiré-Musters vereinfachen sich dann zu

$$\kappa_i = \frac{R_{Mi}}{R_{s,i}} = \kappa = \left(2 \left| \sin \frac{\alpha}{2} \right| \right)^{-1}, \quad (5.8)$$

$$\gamma_i = \gamma = 90^\circ + \frac{\alpha}{2} \quad (5.9)$$

mit $i = 1, 2$ [82]. Die Gittervektoren zeigen in diesem Fall in andere Richtungen als die Basisvektoren des Oberflächengitters. Das Bravaisgitter des Moiré-Musters stimmt in diesem Fall mit dem des Substrats überein. Da sowohl gr als auch HOPG hexagonal sind, ist auch das Moiré-Gitter hexagonal. Die deutliche Beobachtbarkeit des Moiré-Musters ist nur für kleine Winkel α gegeben. Aus der Gleichung für κ lässt sich abschätzen, dass für Winkel $0 < \alpha \leq 10^\circ$ ein Moiré-Muster beobachtet werden kann [82]. Der Winkel zwischen den Moiré-Gittervektoren ist mit 60° aufgrund des hexagonalen Gitters konstant [82].

Abbildung 5.4 vergleicht die Moiré-Gitter für $\alpha = 0^\circ$ und einem kleinen Winkel von $\alpha = 3,8^\circ$. Das Moiré-Gitter für einen Rotationswinkel größer Null hat eine hexagonale Struktur, welche die Gittersymmetrie von gr und HOPG widerspiegelt. Im Moiré-Muster sind drei verschiedene Regionen erkennbar. Sie unterscheiden sich in der Lage der Kohlenstoffatome in einer Ebene in Bezug auf die darunter liegenden Ebenen. Im Bereich

5. Moiré-Muster und ihr Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften von Graphen

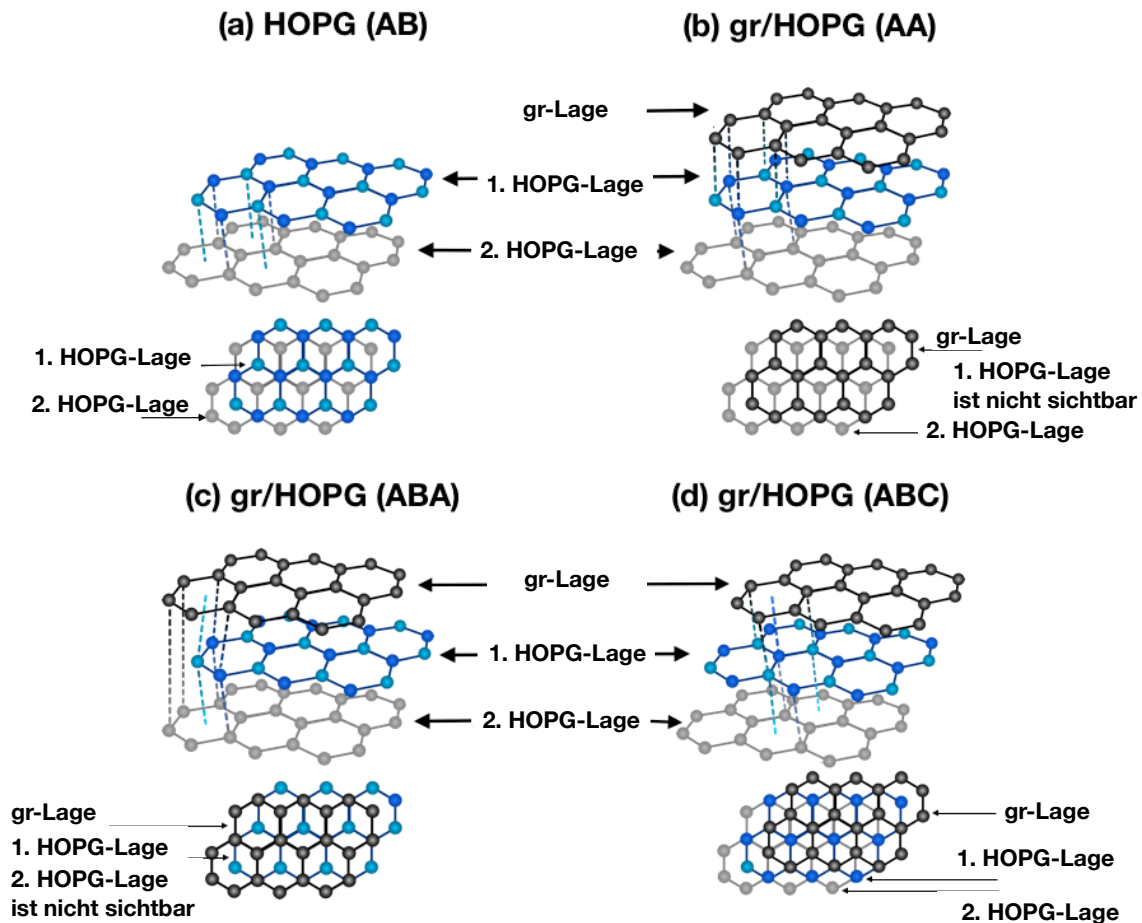


Abbildung 5.5.: Das Hartkugelmodell erklärt die Position der HOPG-Lagen übereinander und von gr auf HOPG [159]. (a) HOPG. (b) Gr und die erste HOPG-Lage liegen direkt aufeinander. (c), (d) Zwei Möglichkeiten gr mit einer Verschiebung auf dem HOPG anzuordnen.

5.3. Moiré-Muster durch gegenseitige Rotation atomarer Gitter

AA liegen alle C-Atome des gr direkt über C-Atomen der obersten HOPG-Lage. In den Bereichen ABA und ABC ist das gr-Gitter gegenüber dem HOPG-Gitter verschoben. In beiden Fällen sitzt ein C-Atom der obersten HOPG-Lage unter einer leeren Stelle (Mitte eines Sechsecks) des gr-Gitters. In HOPG mit Bernal-Stapelung sitzen nicht alle Kohlenstoffatome der obersten Lage direkt über einem Kohlenstoffatom der zweiten HOPG-Lage. Die C-Atome des gr befinden sich entweder direkt über einem C-Atom des HOPG (dunkelblaue Atome in Abb. 5.4) oder über dem Zentrum der Kohlenstoffringe (hellblaue Atome in Abb. 5.4). Im Fall von ABA sitzt das gr-Gitter unmittelbar über der zweiten HOPG-Lage. Im Fall von ABC befindet sich ein C-Atom der ersten HOPG-Lage über dem Zentrum des Kohlenstoffrings des gr und über einem C-Atom der zweiten HOPG-Lage (vgl. Abb. 5.5). Die Bereiche mit optimaler Stapelung ABA/ABC und AA werden durch kontinuierliche Bereiche ohne bevorzugte Stapelung getrennt [172].

5.3.1. Strukturelle Informationen durch STM-Messungen

Das STM-Bild von HOPG zeigt ebene Terrassen und eine periodische Struktur in bestimmten Regionen des Bildes (unten rechts und oben links in den Ecken von Abb. 5.6). Die Maßstabsleiste in Abb. 5.6 bestätigt, dass das beobachtete Muster nicht das atomare Gitter von HOPG zeigt, obwohl Ähnlichkeiten vorhanden sind.

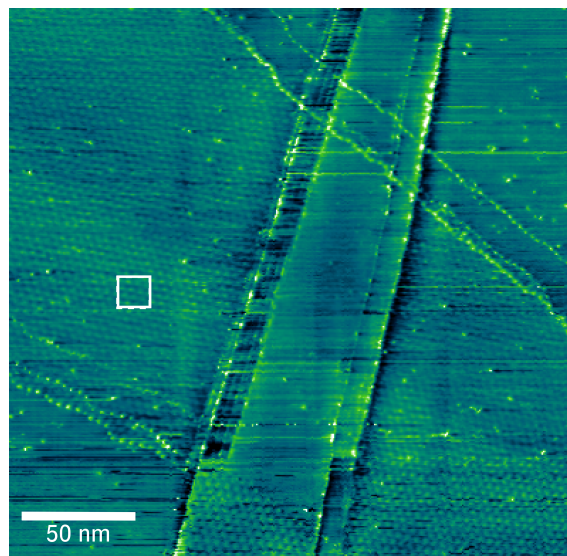


Abbildung 5.6.: STM-Messung von gr/HOPG [159]. Das Moiré-Muster ist in verschiedenen Bereichen sichtbar, z. B. im Quadrat. Tunnelparameter: $V = -100\text{ mV}$, $I = 0,5\text{ nA}$.

Eine genauere Untersuchung (Quadrat in Abb. 5.6) verrät eine Deformation der periodischen Struktur (Abb. 5.7(a)). Die Zuweisung der Symmetrieregionen ABA und ABC

5. Moiré-Muster und ihr Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften von Graphen

erfolgt zufällig, da es noch Gegenstand von Diskussionen ist, welche der beiden Regionen im STM als höher beobachtet wird [173, 174]. Dass die beiden Symmetrieregionen ABA und ABC als unterschiedlich hoch gemessen werden, begründet sich in geringen Abweichungen in Berechnungen der LDOS [173] zwischen den beiden Fällen.

Die größere der beiden periodischen Strukturen ist das Moiré-Gitter und hat eine Gitterkonstante von $a_{\text{Moiré}} = 4 \text{ nm}$. Die kleinere Periode gehört dem Atomgitter von gr, welches im Einsatz rechts oben noch einmal vergrößert dargestellt ist. Die Moiré- und gr-Gittervektoren nehmen einen Winkel von $\gamma = 26,7^\circ$ zueinander ein. Das Moiré-Muster ist durch die Moiré-Gitterkonstante und den Rotationswinkel γ vollständig beschrieben. Der Rotationswinkel α zwischen gr und HOPG kann mit diesen beiden Größen zu $\alpha = 3,5^\circ$ berechnet werden.[82] In Abb. 5.6 erstreckt sich die gr-Lage nicht über die gesamte Probe. Dadurch ist es möglich, den Winkel α direkt zu messen. Die in Abbildung 5.7(b),(d) wiedergegebene gleichzeitige Beobachtung von HOPG und gr erlaubt die Bestimmung des Rotationswinkels zu $\alpha = 3,8^\circ$ und entspricht im Rahmen der experimentelle Fehler dem aus $a_{\text{Moiré}}$ berechneten Wert.

Die Deformation der Graphenlage durch das Moiré-Gitter reduziert die Dehnung der Kohlenstoffbindungen [175]. Die Dehnung der Kohlenstoffbindungen variiert mit der Position der Kohlenstoffatome des Graphens über denen des HOPG. Im Fall von AA um 10% im Vergleich mit ABA/ABC [176, 177].

5.3.2. Moiré-Muster in zweilagigem gr/HOPG

Zusätzlich zur Monolage gr/HOPG existiert in der Mitte von Abbildung 5.6 ein Bereich mit einer Bilage gr/HOPG als ein Streifen, der von oben nach unten über die gr-Lage verläuft. Eine Messung des Höhenprofils zeigt, dass der Streifen nur eine Monolage hoch ist. Zusammen mit der darunterliegenden gr-Lage bildet der Streifen ein zweilagiges gr-System auf HOPG. Im Gegensatz zu den anderen Bereichen in Abb. 5.6 existiert kein Moiré-Muster, d. h. die beiden gr-Lagen sind nicht gegeneinander verdreht.

Die untere der beiden gr-Lagen ist weiterhin um $3,8^\circ$ gegen das HOPG-Gitter verdreht. Es kann angenommen werden, dass auch im Bereich des Streifens die untere Lage durch die Verdrehung gegen das HOPG-Gitter ein Moiré-Gitter ausbildet. Die obere Lage (der Streifen) adaptiert nicht die Verformung der darunterliegenden gr-Lage. Die Deformation der gr-Lage durch das Moiré-Muster ist mit $0,1 \text{ nm}$ deutlich kleiner als der Lagenabstand von $0,35 \text{ nm}$ [171].

Die Grenzregion zwischen monolagigem und zweilagigem gr/HOPG zeigt in Abb. 5.8 keinen geraden Verlauf. Die Richtungsänderungen erfolgen in Winkeln von ca. 30° und entsprechen einem Wechsel zwischen sog. Zickzack- und Armlehnen-Kanten [178]. Diesen Wechsel begleitet die Beobachtung eines hexagonalen Gitters mit einer Gitterkonstante von $0,4 \text{ nm}$, das an das Gitter von HOPG in STM-Messungen erinnert. In HOPG ist das eine Konsequenz des Asymmetrie der beiden Untergitter durch die Bernal-Stapelung der HOPG-Lagen. Eine Asymmetrie der Untergitter in gr entsteht durch eine Lokalisierung der

5.3. Moiré-Muster durch gegenseitige Rotation atomarer Gitter

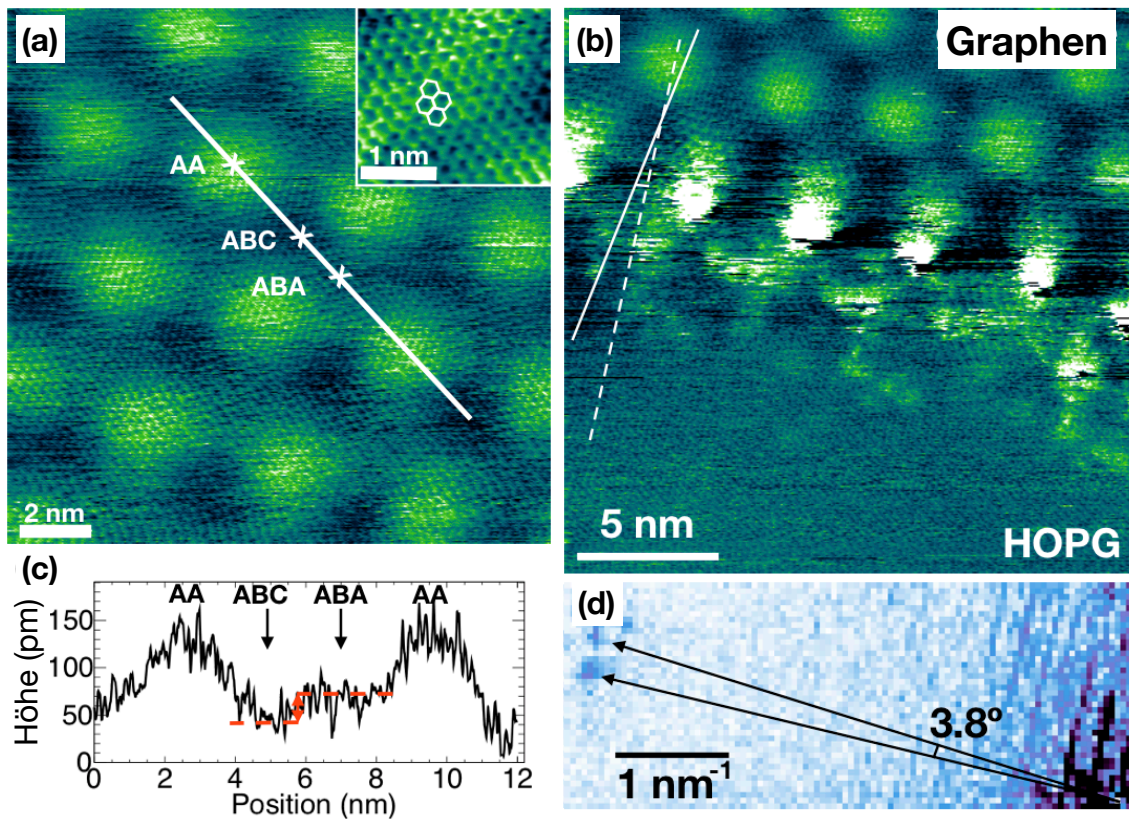


Abbildung 5.7.: STM-Messung des Moiré-Musters von gr/HOPG [159]. (a) Moiré- und gr-Gitter. Tunnelparameter: $V = -100\text{ mV}$, $I = 0,5\text{ nA}$. Der Einsatz zeigt atomar aufgelöstes Graphen. Tunnelparameter: $V = -50\text{ mV}$, $I = 0,5\text{ nA}$. (b) STM-Messung der Übergangsregion von gr/HOPG zu HOPG. Tunnelparameter: $V = -100\text{ mV}$, $I = 0,5\text{ nA}$. (c) Höhenprofil entlang der Linie in (a). (d) Detail der FFT von (b) mit den unterschiedliche orientierten, aber gleichgroßen Gittern von Graphen und HOPG.

5. Moiré-Muster und ihr Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften von Graphen

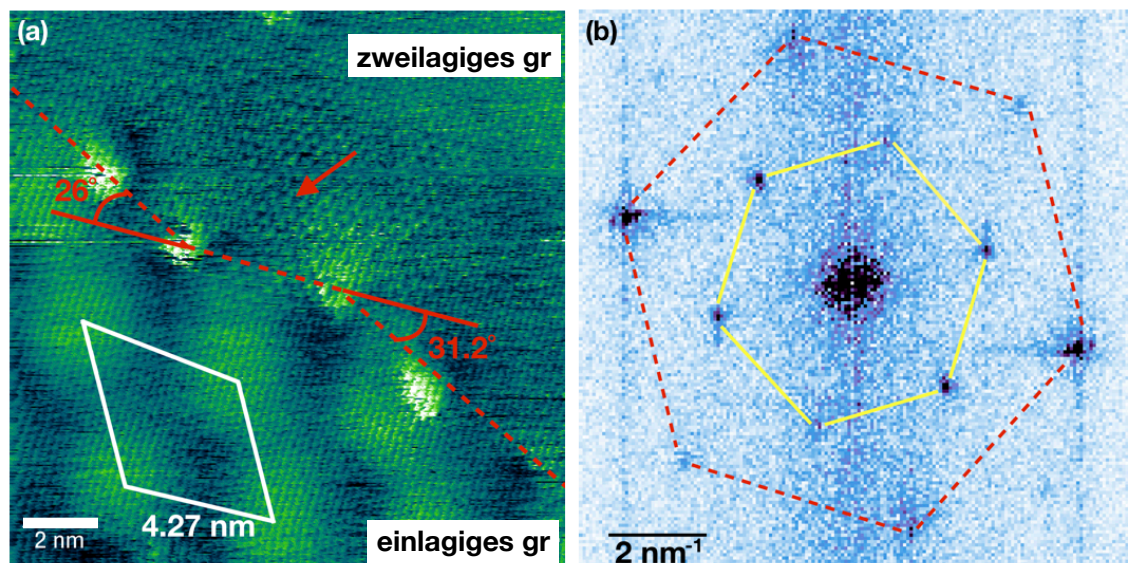


Abbildung 5.8.: (a) STM-Messung des Übergangsbereichs zwischen ein- und zweilagigem Graphen auf HOPG. Tunnelparameter: $V = -100 \text{ mV}$, $I = 0,5 \text{ nA}$. (b) 2D FFT von (a) das größere der beiden Gitter repräsentiert das Graphengitter, das kleinere (gelb) die in (a) mit einem Pfeil gekennzeichnete Region.

π -Orbitale oberhalb bzw. unterhalb der gr-Ebene. Der Orientierungswechsel der Kanten resultiert in einer Belastung des gr-Gitters, so dass eine Asymmetrie der Untergitter durch die Lokalisierung der π -Orbitale oberhalb und unterhalb der gr-Ebene im STM messbar wird. Deformationen der gr-Lage durch das Moiré-Muster sind in der Lage, durch die Verformung die Belastung zu kompensieren, da das deformierte Gitter nicht symmetrisch auftritt.

5.3.3. Elektronische Struktur aus STS-Messungen

$I(V)$ -Spektroskopie wurde an verschiedenen Positionen des Moiré-Gitters durchgeführt. Alle STS-Messungen erfolgten an der in Abb. 5.6 abgebildeten Probe. Das Moiré-Gitter geht einher mit einer lokalen Variation der elektronischen Eigenschaften des gr. Abbildung 5.9(a) zeigt Unterschiede zwischen hohen (AA)- und tiefen (ABA/ABC)-Positionen. An jeder der beiden Positionen wurden 25 (AA) bzw. 13 (ABA/ABC) $I(V)$ -Kurven aufgenommen und gemittelt. Die unterschiedliche Steigung zwischen der AA- und ABA/ABC-Messung entsprechen einer unterschiedlichen Leitfähigkeit. Die Abweichungen der Leitfähigkeit zwischen den Positionen ist eine Konsequenz aus der Variation des Abstands zwischen gr und HOPG. Obwohl gr und HOPG schwach miteinander wechselwirken, findet an Positionen mit geringem gr-HOPG-Abstand (ABA/ABC) eine stärkere Wechselwirkung zwischen den π -Orbitalen von gr und

5.4. Moiré-Muster durch unterschiedliche Gitterkonstanten und Rotation der Gitter

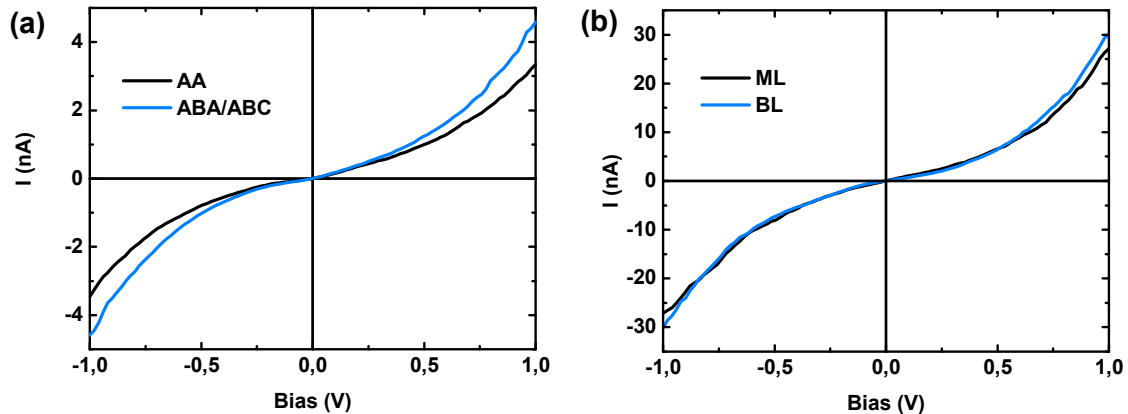


Abbildung 5.9.: (a) $I(V)$ -Kurven von gr/HOPG an den Symmetrieregionen des Moiré-Gitters. Tunnelparameter: $V = -0,1$ V, $I = 0,1$ nA. (b) $I(V)$ -Kurven von ein- (ML) und zweilagigem (BL) gr/HOPG. Tunnelparameter: $V = -0,1$ V, $I = 0,5$ nA.

der obersten HOPG-Lage statt [163, 166–169, 179], so dass sich in diesen Bereichen das gr in der Leitfähigkeit sich dem Verhalten von HOPG [180] annähert. Obwohl Hybridisierungseffekte für gr auf HOPG vorhergesagt werden, so findet die Hybridisierung der p_z -Orbitale bei dem beobachteten Winkel von $3,8^\circ$ erst bei hohen Spannungen statt [179, 181] und wird in STS-Messungen nicht beobachtet. Eine periodische Variation der elektronischen Eigenschaften des gr durch Moiré-Gitter hängt somit auch von der Stärke der Wechselwirkung zwischen gr und Substrat ab.

Anhand der STS-Messung können die Unterschiede zwischen ein- und zweilagigem gr untersucht werden. Freistehendes zweilagiges gr bildet eine Bandlücke aus [7]. In der STS-Spektroskopie zeichnet sich eine Bandlücke durch einen Bereich um $V = 0$ aus, in dem $I(V) = 0$ ist. Abbildung 5.9(b) zeigt keine Bandlücke für zweilagiges gr. Aber einen leicht flacheren Verlauf der $I(V)$ -Kurve um $V = 0$. Diese geringere Steigung des zweilagigen gr kann so als Ansatz für die Beobachtung einer Bandlücke gewertet werden. Der nicht-verschwindende Anstieg der $I(V)$ -Kurve in Abb. 5.9(b) entspricht einem nicht-verschwindenden Stromfluss. Für HOPG wurde dieses Phänomen schon beobachtet [182]. Eine Erklärung für die Beobachtung im gr/HOPG-System kann momentan nicht gegeben werden.

5.4. Moiré-Muster durch unterschiedliche Gitterkonstanten und Rotation der Gitter

Die Untersuchungen von gr/Rh(111) im Rahmen dieser Arbeit zeigten in den STM-Messungen Moiré-Muster, deren Gitterkonstante nicht den erwarteten 2,9 nm entsprach.

5. Moiré-Muster und ihr Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften von Graphen

Für schwächer als Rh(111) wechselwirkende Übergangsmetalle war dieses Phänomen aber bereits bekannt. Allerdings gingen theoretische Vorhersagen davon aus, dass auf Rh(111) keine Moiré-Domänen aufgrund der starken Wechselwirkung auftreten. Die Ausbildung der Moiré-Domänen für gr/Rh(111) hat ihren Ursprung im Herstellungsverfahren. Deshalb ist die Beobachtung der Moiré-Domänen kein Widerspruch zu den Vorhersagen [156, 183–186].

Die geometrische Beschreibung des Moiré-Musters von gr/Rh(111) mit einer Rotation des gr-Gitters gegen das Rh-Gitter kann als Kombination der beiden vorherigen Fälle betrachtet werden: Moiré-Muster, die durch Rotation entstehen und Moiré-Muster, die durch unterschiedliche Gitterkonstanten ein Moiré-Muster ausbilden. Für die Charakterisierung des Moiré-Gitters wird das Verhältnis p der Gitterkonstanten und der Rotationswinkel α benötigt. Die allgemeinen Gleichungen (5.3), (5.4) und (5.5) werden mit $p_1 = p_2 = p$ angepasst [82]. Die Moiré-Parameter ergeben sich dann zu [82]:

$$\kappa_i = \frac{R_{Mi}}{R_{Si}} = \kappa = \frac{p}{\sqrt{1 + p^2 - 2p \cos(\alpha)}}, \quad (5.10)$$

$$\tan(\gamma) = \frac{\sin(\alpha)}{\cos(\alpha) - p}. \quad (5.11)$$

5.4.1. Graphen auf stark wechselwirkenden Übergangsmetallen

Ein Moiré-Muster mit einer Gitterkonstante von 2,9 nm wird beobachtet, wenn das gr- und Rh-Gitter parallel ausgerichtet sind. Die Abbildungen 5.10(a) und 5.10(b) zeigen zwei Moiré-Muster mit kleineren Gitterkonstanten. Ausgehend von LEED-Messungen, die zu dieser Probe angefertigt wurden (vgl. Abb. 2.4) und keine weiteren diskreten Graphenbeiträge zeigen als die für $\alpha = 0$, kann angenommen werden, dass die Moiré-Domäne ohne Rotation des gr-Gitters zum Rh(111)-Gitters dominiert und Moiré-Muster aufgrund von rotierten Domänen nur sporadisch auftreten.

Anders als in STM-Bildern mit Moiré-Gittern mit $\alpha = 0$ können in Abb. 5.10(a) nicht alle vier Symmetrieregionen beobachtet werden. Ob diese überhaupt existieren, wurde nicht untersucht. Im STM-Bild sind beide Moiré-Gitter direkt nebeneinander. Das Profil der vertikalen Deformation in Abb. 5.10(c) wurde in Abb. 5.10(b) von links nach rechts in der Bildmitte genommen. Der Grad der Deformation in Abb. 5.10(c) ist bei beiden Gittern kleiner als in Abb. 5.2. Die Abnahme der Gitterkonstante mit Zunahme des Rotationswinkels wird begleitet von einer Abnahme des Deformationsgrads, wie der Vergleich der beiden Gitter in Abb. 5.10(b) zeigt. Durch die Variation der Gitterkonstanten und den Grad der Deformation reduziert die gr-Lage damit den Unterschied zum Rh-Gitter und die für die Anpassung notwendigen Dehnung der C-C-Bindungen [186, 187]. Das Moiré-Muster ist das Ergebnis der Bestrebung des gr, die Energie für die vertikale

5.4. Moiré-Muster durch unterschiedliche Gitterkonstanten und Rotation der Gitter

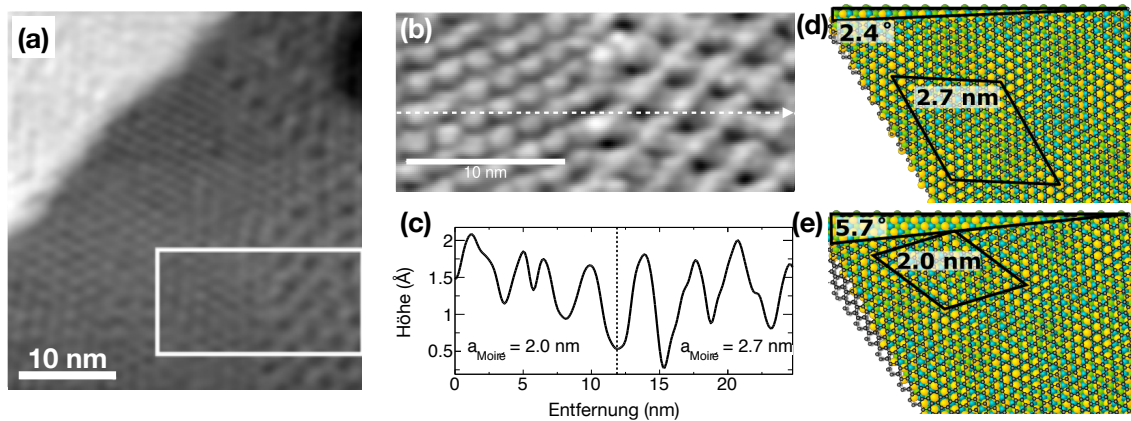


Abbildung 5.10.: (a) STM-Bild zweier Moiré-Domänen als Ergebnis einer Drehung des gr-Gitter um einen kleinen Winkel zum Rh-Gitter. Tunnelparameter: $V = -0,3 \text{ V}$, $I = 0,5 \text{ nA}$. (b) Vergrößerung des markierten Bereichs in (a). (c) Höhenprofil entlang des Pfeils in (b). Die gepunktete Linie kennzeichnet die Domänengrenze. (d), (e) Graphen auf drei Lagen Rh(111) (Fabn: gr schwarz, Rh Oberflächenlage gelb, erste Rh-Lage darunter blau und zweite Rh-Lage unter der Oberfläche grün) gedreht um $2,4^\circ$ mit einer Moiré-Gitterkonstante von $2,7 \text{ nm}$ (d) und $5,7^\circ$ und $2,0 \text{ nm}$ (e) [89].

Deformation und die Dehnung der C-C-Bindungen klein zu halten [188]. Die Energie die für die Deformation aufgebracht werden muss, nimmt zu, wenn die Fläche abnimmt, auf der die Deformation erfolgt. Alternativ werden die C-C-Bindungen durch die Gitteranpassung an das Substrat gedehnt, die Deformation reduziert den Grad der Dehnung. Die gemessene Gitterkonstante des größeren der beiden Muster ist $(2.7 \pm 0.2) \text{ nm}$. Dieser Gitterabstand resultiert aus der Rotation des gr-Gitters zur Ausrichtung des Rh-Gitters um einen Winkel von $2,4^\circ$, wie sich aus dem Hartkugelmodell in Abbildung 5.10(d) und Berechnungen entsprechend Referenz [82] ergibt.

Die Grenze zwischen den beiden Domänen kann unmittelbar festgelegt werden, da sich die Ausrichtungen der jeweiligen Gitter voneinander unterscheiden. Das kleinere Übergitter hat eine Gitterkonstante von $(2.0 \pm 0.3) \text{ nm}$ und resultiert aus einer Drehung um den Winkel $5,7^\circ$, wie Abbildung 5.10(e) zeigt. Moiré-Domänen mit unterschiedlichen Gitterkonstanten wurden bereits zuvor an gr/Ir(111) [151, 189] beobachtet und für gr/Cu(111) in Kapitel 5.4.2 untersucht. Dort sind die Moiré-Domänen eine Konsequenz aus der relativ schwachen Wechselwirkung zwischen gr und Ir(111). Im Unterschied dazu sollte die starke Wechselwirkung zwischen gr und Rh ausschließlich nur zu einem bevorzugtem Moiré-Muster führen [156, 183–186]. Moiré-Muster mit nur einer Domäne formen sich nur dann, wenn die Menge des Vorläufermaterials und die Temperatur des Rh(111)-Substrats so geregelt sind, dass sich ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen Temperatur und Dichte einstellt [84, 149]. Bei der Herstellung der hier untersuchten Probe wurde zuviel

5. Moiré-Muster und ihr Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften von Graphen

Propen für die gegebene Temperatur des Rh-Substrats verwendet. Ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen Temperatur und Dichte konnte sich nicht einstellen und eine Vielzahl an Moiré-Domänen bildete sich aus.

5.4.2. Graphen auf schwach wechselwirkenden Übergangsmetallen

Ebenso wie gr/Rh(111) bildet gr/Cu(111) ein Moiré-Muster aufgrund der unterschiedlichen Gitterkonstanten von gr und Cu(111) aus. Die beobachteten Gitterkonstanten für das Moiré-Gitter gr/Cu(111) variieren von Experiment zu Experiment und zeigen ein Vielzahl von Rotationswinkeln. Abbildung 5.11(a) zeigt das hexagonale gr-Gitter auf einer Fläche von $2 \times 2 \text{ nm}^2$. Für eine Analyse der Gitterkonstanten von gr wurde entlang der Gerade X-Y das Höhenprofil extrahiert. Die Positionen der C-Atome im Höhenprofil in Abb. 5.11(b) können gut mit einem Gauss-Fit (rote Linie) variabler Höhe und Breite und mit der Gitterkonstante von Graphen $a_{gr} = 2,46 \text{ Å}$ angepasst werden.

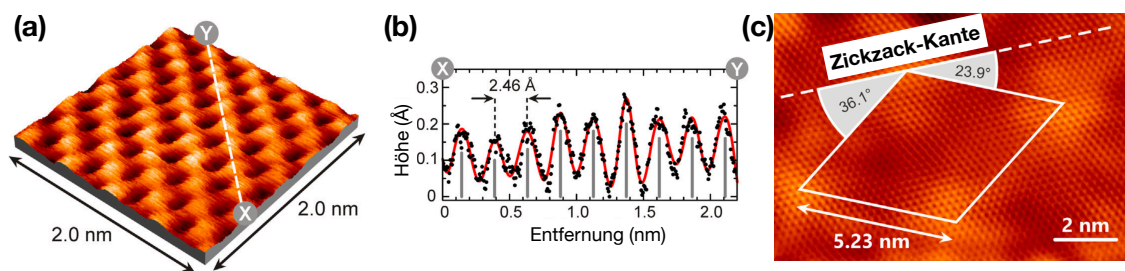


Abbildung 5.11.: (a) STM-Bild des Graphengitters von gr/Cu(111). $V = -50 \text{ mV}$, $I = 2,8 \text{ nA}$. (b) Höhenprofil entlang X-Y in (a). (c) STM-Bild von gr-Gitter (kleines hexagonales Gitter) und Moiré-Gitter von gr/Cu(111). Die Einheitszelle des Moiré-Gitters ist eingezeichnet. $V = -50 \text{ mV}$, $I = 2,8 \text{ nA}$ [97].

Die Gitterkonstanten von gr und Cu(111) weichen um ca. 4% voneinander ab, wobei die von Cu(111) die größere ist. Damit bildet sich als Gitteranpassung von gr an das Cu(111) ein Moiré-Gitter aus. Die Gitterkonstante des Moiré-Gitters ist dabei vom Rotationswinkel $\alpha_{gr,Cu}$ abhängig, um den gr- und Cu(111)-Gitter gegeneinander verdreht sind [82]. In der $12 \times 8 \text{ nm}^2$ -großen Fläche in Abb. 5.11(c) nimmt das beobachtete Moiré-Gitter einen Winkel von $36,1^\circ$ mit der Zickzack-Kante des Graphens ein (d. h. die Richtung entlang der Gittervektoren der gr-Einheitszelle). LEED-Messungen an der Probe zeigen einen Winkel von $\alpha_{gr,Cu} = 1,65^\circ$ zwischen gr und Cu(111)-Gitter [97]. Mit den Gleichungen (5.11) lassen sich die Moiré-Parameter zu $a_{Moiré} = 52,3 \text{ Å}$ und $\alpha_{Moiré,gr} = \pm 36,1^\circ$ berechnen. Die beobachtete Moiré-Einheitszelle in Abb. 5.11(c) stimmt in Orientierungsrichtung und Größe der Gitterkonstante mit den theoretischen Vorhersagen überein. Die Bestimmung der Größe und Orientierung der Moiré-Zelle beruht auf den durchgeführten LEED-Messungen.

5.4. Moiré-Muster durch unterschiedliche Gitterkonstanten und Rotation der Gitter

Die LEED-Messungen zeigen neben den gr-Reflexen noch weitere schwächere Reflexe, die von anderen Moiré-Domänen mit verschiedenen Winkeln stammen. Eine zusätzliche Kartographierung der Fermi-Fläche (Fermi surface mapping, FSM) zeigt, dass die beobachtete dominante $1,65^\circ$ -Domäne den höchsten Grad an Homogenität erreicht hat [97]. FSM misst die Fermi-Fläche durch winkelaufgelöste, ultraviolette Photoelektronenspektroskopie, bei der die winkelabhängige Intensitätsverteilung der Photoelektronen die Masse- und Impulsbeziehung der Elektronen in der Probe wiedergeben, was der Fermi-Fläche entspricht [97]. Für zweidimensionale Systeme misst man mit FSM direkt die Fermi-Fläche, da der Impuls des Ausgangszustands mit dem des emittierten Photoelektrons aufgrund der Impulserhaltung übereinstimmt. Abbildung 5.12(a) zeigt einen Schnitt durch die dreidimensionale Fermi-Fläche des Cu(111) mit der typischen Sanduhrform (He-I-Anregung, $\hbar\omega = 21,2\text{ eV}$). Nach der Herstellung des gr dominieren in der Intensitätsverteilung in Abb. 5.12(b) sechs Maxima, die mit der Position der Dirac-Punkte des gr übereinstimmen (ΓK -Abstand $\sim 1,7 \text{ \AA}^{-1}$). Die Dirac-Punkte erscheinen in Abb. 5.12(b) aufgrund der reduzierten Winkelauflösung als ein Punkt. Durch die geringere Winkelauflösung wird eine bessere Intensitätsauflösung erreicht. Eine dreidimensionale Darstellung der Bandstruktur des gr (d. h. mit der $E(k_x, k_y)$ -Dispersion) aus Tight-Binding-Berechnungen von Wallace [43] ist in Abb. 5.12(c) dargestellt. Zum Vergleich ist die FSM-Messung bei der Fermi-Energie eingefügt. Es zeigt eine Übereinstimmung der Reflexe der FSM mit den Dirac-Punkten. Aus FSM lässt sich nicht die Energie der Dirac-Punkte entnehmen und somit nicht die Dotierung des gr bestimmen. Im Falle einer Dotierung würden sich die Dirac-Punkte entlang der Energie-Achse in Abb. 5.12(c) verschieben.

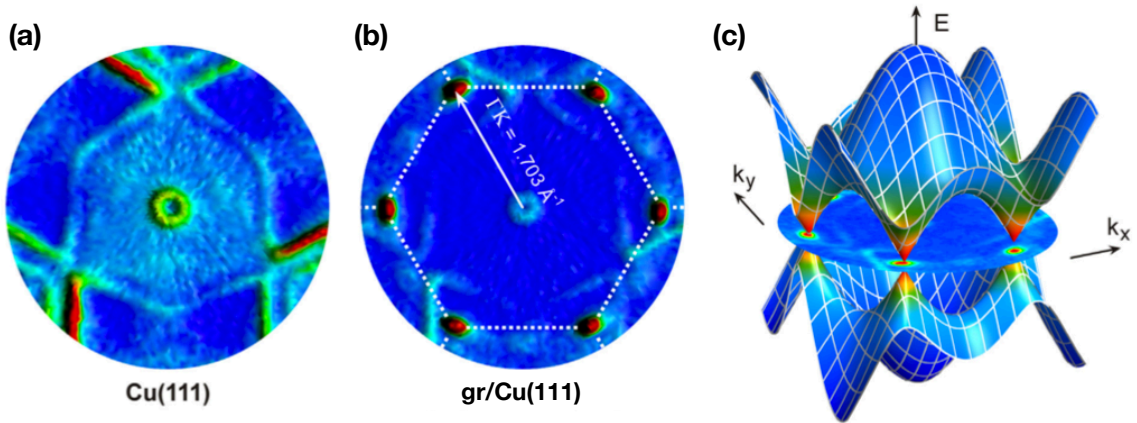


Abbildung 5.12.: Fermi-Flächenkartographie mit He-I-Strahlung ($\hbar\omega = 21,2\text{ eV}$). (a) Sauberer Cu(111)-Wafer. (b) Eine Monolage Graphen auf Cu(111). (c) Vergleich der Bandstruktur von Graphen mit der bei der Fermi-Energie eingefügten FSM von (b) [97].

Vergleichbare STM-Messungen auf CVD-gewachsenem gr/Cu(111) zeigen eine Variation des Rotationswinkels $\alpha_{gr,Cu}$ zwischen 0° und 7° [183]. Die Formation von

5. Moiré-Muster und ihr Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften von Graphen

verschiedenen Moiré-Domänen in gr ist typisch für schwach wechselwirkenden Übergangsmetalle und eine Konsequenz aus der schwachen Kopplung zwischen gr und Substrat [156, 183–186]. Die Ausbildung der Moiré-Domänen schließt die Ausbildung von Domänengrenzen mit ein. Letztere wirken sich nachteilig auf die Qualität des gr aus [183]. Die Qualität des gr wird an der Stabilität der elektronischen und optischen Eigenschaften bewertet. Domänengrenzen wirken sich ungünstig auf die Eigenschaften des gr aus.

Schwach mit gr wechselwirkende Übergangsmetalle wie Cu(111) haben einen mittleren Abstand gr-Cu(111) von ca. 3,3 Å [183]. Der Abstand ist analog zum Abstand der gr-Lagen in HOPG [43]. Das π -Band von gr wird am Dirac-Punkt nicht durch das Cu(111) beeinflusst [183]. Eine mögliche Dotierung des gr entstünde ausschließlich durch Ladungstransfer zwischen gr und Cu. Die Dotierung träte dann unabhängig von chemischen Bindungen und Hybridisierung auf [183].

In Hinblick auf die Verwendung von Moiré-Gittern als Schablonen zeigen die Untersuchung von Moiré-Gittern auf verschiedenen Substraten, dass die Wahl des Substrats sich auch nach dem Anwendungsfall des Moiré-Musters richten sollte. Auf stark wechselwirkende Substrate kann gr mit einer großen und homogenen Moiré-Domäne gewachsen werden. Solche Substrate bieten sich an für die Erzeugung gleichgroßer Inseln bzw. die regelmäßige Anordnung von Inseln oder großen Molekülen (z. B. organische Kohlenstoffverbindungen) auf der Oberfläche. Die vorliegende Arbeit hat gezeigt, dass die elektronischen Eigenschaften von gr mit der Periodizität des Moiré-Gitters variieren [89, 159]. Durch die Vielzahl an Moiré-Domänen, die immer bei schwach wechselwirkenden Substraten auftreten, können Inseln unterschiedlichster Größe auf derselben Probe durch die Variation der Gitterkonstanten des Moiré-Gitters erzeugt werden. Eine Veränderung der elektronischen Eigenschaften des gr durch das Substrat findet nicht statt [183].

6. Elektronische Eigenschaften von Au-Inseln in Moiré-Mustern

Bereits an Au-Inseln auf HOPG wurden in STS-Messungen Stufen in den $I(V)$ -Kurven bei Raumtemperatur beobachtet [190]. Coulomb-Stufen und eine Coulomb-Blockade sind Phänomene die für Einzelelektronentunneln (SET) charakteristisch sind [191–194]. Der Wechsel zum zweidimensionalen gr als Substrat für das Au stellt eine Miniaturisierung des Systems in der Höhe dar. Zusätzlich kann mit dem Moiré-Muster die laterale Ausdehnung des Au beschränkt werden [24]. Im Allgemeinen wird SET in Systemen beobachtet, deren leitende Schichten durch isolierende Schichten voneinander elektronisch entkoppelt sind [195, 196]. Die Beobachtung des SET an Au-Inseln auf HOPG erfolgt trotz der Abwesenheit einer isolierenden Schicht zwischen Au und HOPG [190]. Wenn die Beobachtung des SET auch bei Au-Inseln auf gr möglich ist, könnte dies die Herstellung nanoskaliger Bauelemente vereinfachen.

6.1. STM-Messung an Au-Inseln auf Graphen

STM-Bilder von gr/Rh(111) mit atomarer Auflösung wie in Abbildung 6.1(a) zeigen nicht nur das hexagonale Gitter des gr, sondern auch das Moiré-Gitter. Die Au-Inseln wurden so aufgebracht, dass die Inseln weit voneinander entfernt sind und nicht miteinander in Wechselwirkung treten können (vgl. Abbildung 6.1(d)). Die Bedeckung des gr mit Au ist geringer als 5 % einer Monolage Au. Die untersuchten Inseln haben im Durchschnitt einen Durchmesser von ca. 3 nm (Abb. 6.1(f)) und sind eine Lage dick (Abb. 6.1(f) und (g)), d. h. zweidimensionale Au-Inseln wurden untersucht. Der Ebenenabstand von Au(111) beträgt 0,23 nm [197], Au-Atome adsorbieren bereits mit einem Abstand von 0,22 nm über C-Atomen [198].

Die Entstehung von monolagigem Au ergibt sich durch den Einfluss des Rh(111). Obwohl nicht ganz so stark wechselwirkend wie gr/Ru(0001), ist das System gr/Rh(111) vergleichbar. Für Au auf gr/Ru(0001) ist die Adsorptionsenergie kleiner als die Diffusionsenergie des Au. Es bildet sich erst eine Monolage aus. Danach bildet Au weitere Lagen aus (Frank-van der Merwe-Wachstum [199]).

Der durchschnittliche Durchmesser von ca. 3 nm der Au-Inseln entspricht der Gitterkonstanten des Moiré-Gitters. Das Moiré-Gitter wirkt hier als Schablone und beschränkt, wie vorhergesagt [23, 183], die Größe der Inseln. Diese Limitierung des

6. Elektronische Eigenschaften von Au-Inseln in Moiré-Mustern

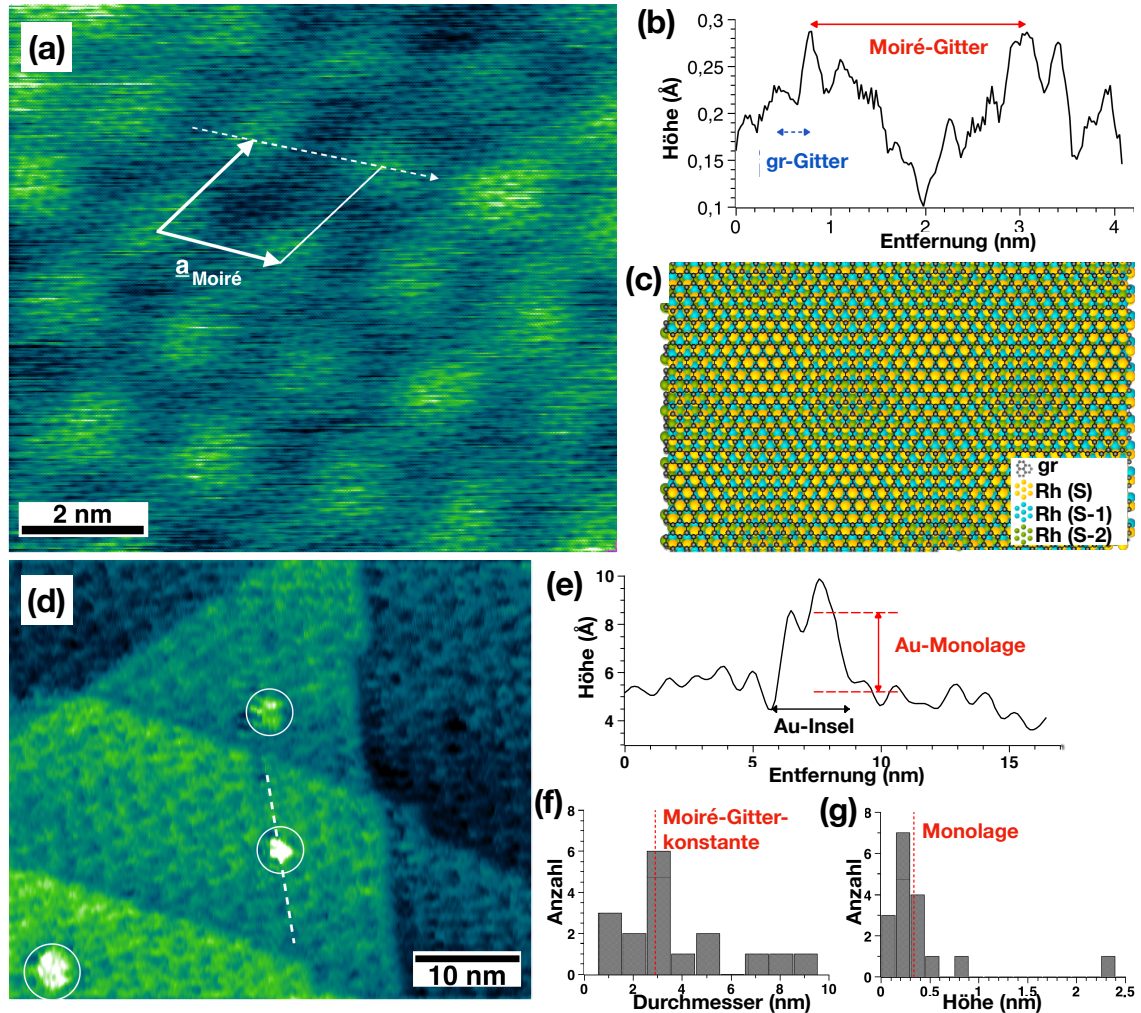


Abbildung 6.1.: (a) STM-Bild von atomar aufgelöstem gr/Rh(111) mit Moiré-Gitter. Tunnelparameter: $V = 100 \text{ mV}$, $I = 1 \text{ nA}$. (b) Höhenprofil entlang der gestrichelten Linie in (a). (c) Hartkugelmodell von gr/Rh(111) (S: Oberflächenlage). (d) STM-Bild von Au-Inseln (Kreise) im Moiré-Gitter. Tunnelparameter: $V = 100 \text{ mV}$, $I = 0,1 \text{ nA}$. (e) Höhenprofil entlang der Linie in (d). Statistische Verteilung des Durchmessers (f) und der Höhe (g) der untersuchten Au-Inseln.

6.2. Durch Au-Insel induzierte Kontrastinversion

Inseldurchmessers durch das Moiré-Gitter ist bereits für Nickelcluster beobachtet worden [24], die im Durchschnitt auch einen Durchmesser von ca. 3 nm besitzen.

Die Adsorption der Au-Inseln erfolgt entweder in den *HCP*- oder *FCC*-Regionen (vgl. Kap. 5.2), da die Au-Inseln in der Regel in einer Hälfte des durch die Moiré-Gittervektoren (entsprechend Abb. 6.1(a)) aufgespannten Rhombus beobachtet werden (vgl. Anhang A). Diese Beobachtung ist analog zu Ni-Cluster auf gr/Rh(111) [24]. Nickel adsorbiert bevorzugt an den beiden *HCP* und *FCC*-Positionen im Verhältnis zwei zu eins [24].

Zwischen den Au-Inseln und dem gr erfolgt nur eine schwache Wechselwirkung. Durch die schwache Adsorption der Au-Inseln auf dem gr sind die Au-Insel sehr mobil und diffundieren über die Oberfläche [200]. Die Adsorption der Au-Inseln wird durch die Dehnung der C-C-Bindungen des gr erhöht und eine Diffusion unterdrückt [200, 201]. Die Dehnung der C-C-Bindungen ist in den *BRIDGE*-Regionen im Vergleich mit den anderen Regionen am größten [157]. Die C-C-Bindungen sind in den *BRIDGE*-Regionen bis zu ein 1 % länger als in freistehendem gr [157]. Die *HCP*- und *FCC*-Regionen werden innerhalb einer Moiré-Einheitszelle von drei *BRIDGE*- und einer *ATOP*-Position begrenzt (vgl. Abb. 6.1(c)). Die *ATOP*-Positionen können als unbeeinflusstes gr betrachtet werden [17] und wechselwirken deshalb nur schwach mit den Au-Inseln [200]. Die Au-Inseln diffundieren deshalb von den *ATOP*-Regionen weg zu den *HCP*- und *FCC*-Regionen. Dort unterbinden die *BRIDGE*-Regionen eine weitere Diffusion der Au-Inseln. Es kommt dabei nicht zu einer Chemisorption zwischen C- und Au-Atomen [198].

Die Verwendung von Au-Inseln in nanoskaligen Anwendungen ist aufgrund der hohen Mobilität der Au-Inseln problematisch. Gleichzeitig machen seine gute Leitfähigkeit und chemische Stabilität Au zu einem Material, welches bevorzugt in der Kontaktierung elektronischer Bauelemente Anwendung findet. Die vorliegende Arbeit hat demonstriert, dass ein Moiré-Gitter nicht nur als Vorlage für die Größe der Au-Inseln dienen kann, sondern auch die Mobilität der Au-Inseln über die Oberfläche unterbindet. Damit kann Au als Material auch zuverlässig in nanoskaligen Anwendungen verwendet werden.

6.2. Durch Au-Insel induzierte Kontrastinversion

Für Abbildungen mit dem STM spielen die Tunnelparameter und der Zustand der Spitze eine wesentliche Rolle. So definieren diese, wie z. B. das Moiré-Gitter in STM-Bildern abgebildet werden: hohe Positionen als heller Kontrast und tiefe Positionen als dunkler Kontrast oder umgekehrt (hohe Positionen sind dunkel und tiefe hell, vgl. Abb. 6.2(d)). Eine Variation der Tunnelspannung erlaubt es, zwischen beiden Fällen zu wechseln [202]. Alternativ zur Variation der Tunnelparameter können auch Veränderungen der Spitze zu einer Kontrastinversion führen. Durch die Aufnahme von Fremdatomen oder den Verlust von Atomen an der Spitze verändert sich die LDOS der Spitze [202].

Abbildung 6.2(a) und (b) zeigen eine Kontrastinversion durch die Veränderung der Tunnelspitze. Das Höhenprofil in 6.2(c) zeigt anhand von Rohdaten die Veränderung der

6. Elektronische Eigenschaften von Au-Inseln in Moiré-Mustern

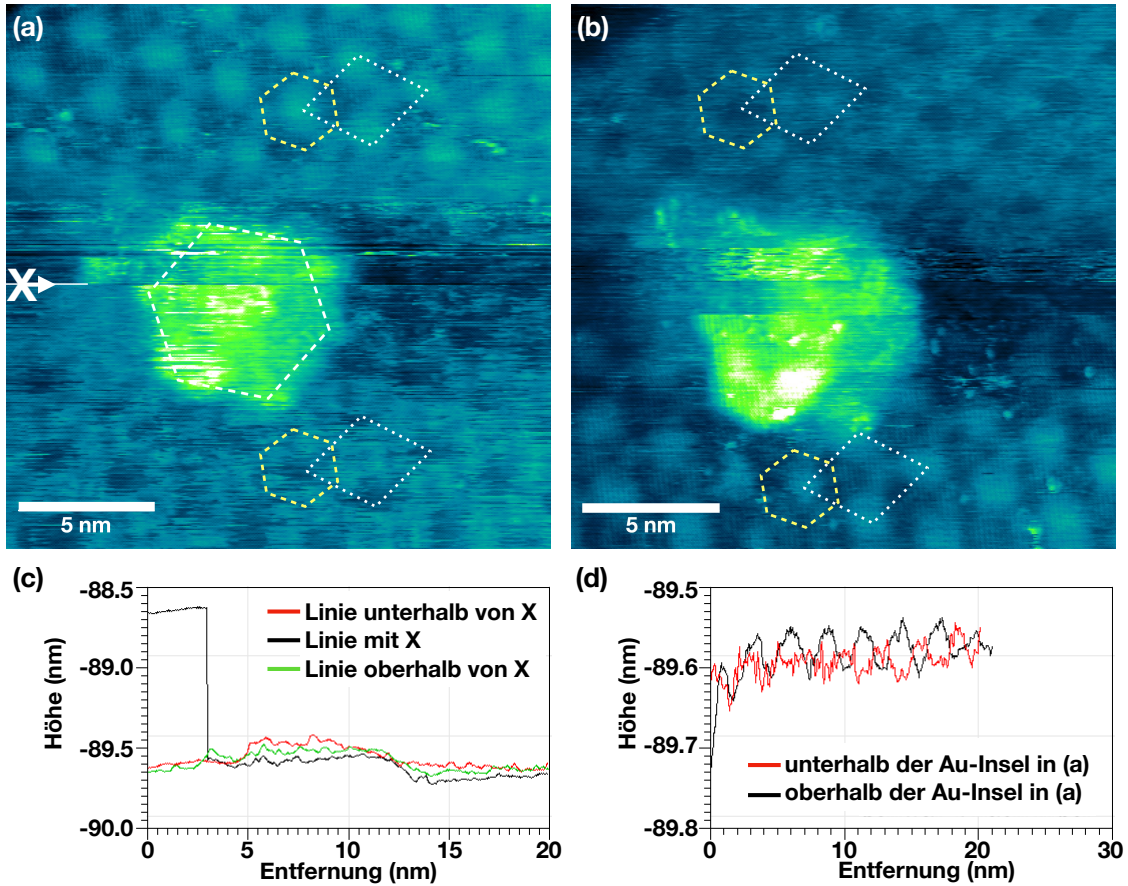


Abbildung 6.2.: (a),(b) STM-Bilder einer Au-Insel im Moiré-Gitter auf gr/Rh(111). (b) wurde unmittelbar nach (a) aufgenommen. Tunnelparameter: $V = 100 \text{ mV}$, $I = 0,2 \text{ nA}$. (c) Das horizontale Höhenprofil in (a) entlang der mit X gekennzeichneten Linie und der Linie unmittelbar davor und danach. (d) Vergleich der Höhenprofile der Moiré-Gitter vor und hinter der Insel in (a).

Spitzenposition. Die wiederholte Reduzierung des Abstands Probe-Spitze entspricht dabei einem Materialverlust der Spitze. Jeder Scan über die Insel induziert eine Veränderung der Spitze und somit eine Kontrastinversion.

Eine Verformung des Wolframs durch das Au ist nicht wahrscheinlich, da Wolfram im Vergleich zu Au härter ist [203]. Unmittelbar vor der Untersuchung der in Abb. 6.2 gezeigten Au-Insel wurde eine andere Au-Insel vermessen. Diese Messung musste abgebrochen werden, da diese Au-Insel während der STS-Messungen nicht mehr auf der Oberfläche beobachtet werden konnte. Die Au-Insel wurde durch elektrostatische Kräfte von der STM-Spitze angezogen und hat die STM-Spitze mit Au beschichtet. Dieses Au-Schicht verändert sich und erzeugt die Kontrastinversion. Der Materialverlust der Spitze kann eine Variation der Richtung der Kristallstruktur induzieren. Im Fall von reinen W-Spitzen konnte gezeigt werden, dass die (111)-Richtung eine höhere Elektronendichte als die anderen Richtungen hat [204]. Die Beobachtung der Kontrastinversion in Abb. 6.2 deutet darauf hin, dass dies auch für Au-Spitzen bzw. für Au überzogene W-Spitzen gilt.

6.3. Einzelelektronentunneln

Beim Einzelelektronentunneln (SET) wird die Quantisierung der elektrischen Ladung beim Transport von Elektronen gemessen [193, 194, 205, 206]. Im Allgemeinen wird SET an einem System mit mindestens einem Tunnelkontakt beobachtet [193, 194, 205, 206]. Um SET an einer kleinen Insel, mit je einem Tunnelkontakt zu zwei Reservoirs zu beobachten, müssen zwei Voraussetzungen erfüllt sein: die Kapazität C der Insel im Vergleich zu ihrer Umgebung muss so klein sein, dass die Ladungsenergie $e^2/(2C)$ größer als die thermische Energie $k_B T$ ist ($e^2/(2C) \gg k_B T$), und die Widerstände der Tunnelkontakte müssen größer als der Quantenwiderstand $R_K = h/e^2 = 25,8 \text{ k}\Omega$ sein [193, 194, 205, 206].

Eine Realisierung der zwei Tunnelkontakte im STM erfolgt mit der Tunnelspitze als einer Elektrode und einer Metallinsel die vom leitenden Substrat elektrisch entkoppelt ist. SET kann dann mittels STS-Messung auch schon bei Raumtemperatur beobachtet werden [207, 208], wenn die nanoskaligen Kontakte in der Summe eine kleinere Kapazität als $5 \cdot 10^{-18} \text{ F}$ besitzen. Dann ist die Ladungsenergie größer als die thermische Energie. Es existieren dann Spannungsbereiche in denen kein Tunneln stattfindet [193, 194, 209]. Dieser Bereich nennt sich Coulomb-Blockade. In STS-Messungen ist der Tunnelstrom $I = 0$. Mit steigender Spannung werden in den STS-Messungen dann Stufen, sogenannte Coulomb-Stufen, beobachtet [192, 210–212]. Die Kapazität C über den gesamten Kontakt ergibt sich aus der Kapazität C_1 zwischen Spitze und Inseln und der Kapazität C_2 zwischen Insel und Substrat zu $C = \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2}$ [209]. Die elektrische Ladung der Insel ist $Q = ne$ und kann nur durch Tunneln von der Insel bzw. auf die Insel geändert werden. Die entsprechende Strom-Spannungskurve $I(V) = \frac{1}{2R_2} (V - e/C(n_{\max} + \frac{1}{2}))$ im Fall $R_2 \gg R_1$ (R_1 ist der Widerstand zwischen STM-Spitze und Insel, R_2 ist der Widerstand zwischen Insel und Substrat) zeigt bei steigender Spannung einen Sprung bei ganzzahligen

6. Elektronische Eigenschaften von Au-Inseln in Moiré-Mustern

Vielfachen von $e/(2R_2C)$ und folgt dazwischen einer linearen $I(V)$ -Charakteristik [209]. Im Folgenden wird gezeigt, dass für die Beobachtung des SET in STS-Messungen die Insel nicht zwingend durch eine isolierende Schicht vom Substrat getrennt sein muss. Es ist entscheidend, dass die tunnelnden Elektronen ein Potential wahrnehmen.

6.4. Elektronische Eigenschaften von zweidimensionalen Au-Inseln

Im Allgemeinen sammelt oder induziert gr in Heterostrukturen elektrische Ladungen. Dennoch bleibt die elektronische Struktur von gr im Kontakt mit Au aufgrund der schwachen Wechselwirkung (Physisorption) erhalten. Bei der Charakterisierung des Kontakts unterschiedlicher Materialien (hier Au und gr) ist die Schottky-Barriere (bzw. die Bandverschiebung) an der Grenzfläche der relevante Parameter für die Art des elektrischen Kontakts [213]. Grenzfälle sind kleine Barrieren mit der Konsequenz eines ohmschen Kontakts [214, 215] bzw. eine hohe Barriere zur Ausnutzung des Tunneleffekts [216, 217].

Die lokale Variation der Eigenschaften des gr-Au-Insel-Systems wurde an vier verschiedenen Positionen untersucht. Diese sind in Abbildung 6.3(a) markiert: im Zentrum der Insel (Au-c), im Randbereich auf der Insel (Au-b), gr direkt neben der Insel (Au-gr) und gr weit entfernt von der Insel (gr). Für die Messung auf gr (Au-gr und gr) wurde nicht nach den Symmetrieregion des Moiré-Gitters unterschieden. Die resultierenden $I(V)$ -Kurven in Abbildung 6.3 (b), (c) und (d) zeigen im Bereich von $\pm 0,5$ V ein ohmsches Verhalten im Einklang mit den Erwartungen für das direkte Tunneln in Metalle in der Kleinsignalnäherung. Allerdings unterscheiden sich die einzelnen $I(V)$ -Kurven in ihren Steigungen. Eine größere Steigung in den $I(V)$ -Kurven repräsentiert einen kleineren Widerstand und damit eine höhere Leitfähigkeit.

Beide Kurven auf gr (Positionen gr und Au-gr) sind identisch und zeigen, dass es keine elektronische Wechselwirkung zwischen Insel und gr im Randbereich der Insel gibt. Für die $I(V)$ -Kurven der beiden Positionen auf der Au-Insel (Au-c und Au-b) gibt es zwei unterschiedliche Beobachtungen: entweder hat die $I(V)$ -Kurve im Randbereich (Au-b) die stärkste Steigung (vgl. Abb. 6.3(b)) oder die $I(V)$ -Kurve der Inselmitte (Au-c) hat eine stärkere Steigung als die $I(V)$ -Kurven der anderen Positionen (vgl. Abb. 6.3(c)). Letztere zeigt gleichzeitig einen stufenartigen Verlauf für Spannungen kleiner bzw. größer $\pm 0,5$ V. Dieses Verhalten wird nicht für Au-b mit der stärksten Steigung beobachtet. Der Abstand in Abbildung 6.3(a) zwischen Au-c und Au-b beträgt ca. 1 nm und korreliert mit den Abständen der Symmetrieregionen des Moiré-Gitters. Folglich befinden sich diese beiden Bereiche über unterschiedlichen Symmetrieregionen. Durch die Anordnung der Symmetrieregionen innerhalb einer Moiré-Einheitszelle (vgl. Abb. 5.2(c)) und durch den Durchmesser der Au-Inseln, der größer ist als die Symmetrieregionen des Moiré-Gitters, liegen Teile der Au-Insel immer über dem Bereich, in dem gr und das Rh-Substrat

6.4. Elektronische Eigenschaften von zweidimensionalen Au-Inseln

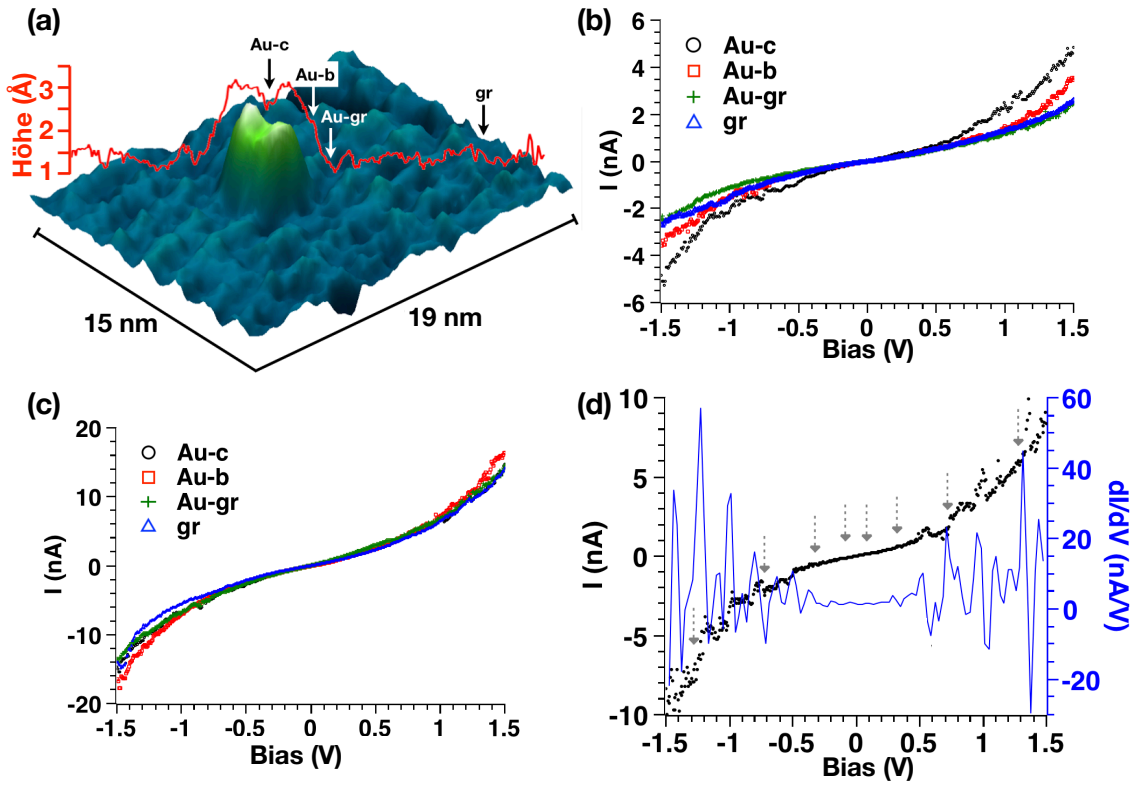


Abbildung 6.3.: (a) STM-Bild einer Au-Insel im Moiré-Gitter von gr/Rh(111) mit Höhenprofil (rote Linie). Tunnelparameter: $V = 100\text{ mV}$, $I = 0,1\text{ nA}$. (b) $I(V)$ -Kurven einer Au-Insel an den vier gekennzeichneten Positionen in (a) für den Fall mit dem steilsten Anstieg in der Inselmitte. (c) $I(V)$ -Kurven einer Au-Insel an den vier gekennzeichneten Positionen in (a) für den Fall mit dem steilsten Anstieg am Rand. (d) Einzelne ausgewählte $I(V)$ -Kurve (schwarz) und berechnete dI/dV -Kurve (blau). Die Pfeile kennzeichnen die Energieniveaus (Details siehe Text).

6. Elektronische Eigenschaften von Au-Inseln in Moiré-Mustern

hybridisieren (*BRIDGE*-Region). Je nachdem welcher der beiden Bereiche der Au-Insel die *BRIDGE*-Region überspannt, wird das elektronische Verhalten der Insel entsprechend beeinflusst und führt zu der Beobachtung der unterschiedlichen Steigungen der $I(V)$ -Kurven.

Die geringe Dimension der Au-Insel in Ausdehnung und Höhe lässt vermuten, dass die beobachteten Stufen in der $I(V)$ -Kurve den diskreten Energieniveaus eines Quantenpunkts entsprechen. Die Au-Insel ist dabei der Quantenpunkt, der als Potentialtopf mit diskreten Energieniveaus betrachtet werden kann. Das Tunneln in die einzelnen Energieniveaus wird in der $I(V)$ -Kurve als Stufen erkennbar. Eine Abschätzung der Energieniveaus (gestrichelte Pfeile in Abbildung 6.3 (d)) [218],

$$E_{2D,n_1,n_2} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{n_1^2}{d^2} + \frac{n_2^2}{d^2} \right), \quad (6.1)$$

mit der Elektronenmasse m , dem Durchmesser der Au-Insel d und $n_1, n_2 \in \mathbb{N}$ zeigt hingegen, dass Stufen auch bei solchen Spannungen beobachtet werden, die zwischen den Spannungen liegen, die den berechneten Energieniveaus entsprechen. Hinzukommt, dass die Abstände der Energieniveaus nach Gl. (6.1) abhängig von den Dimensionen der Au-Insel sind. Die beobachteten Stufen hingegen sind es nicht (vgl. Anhang B). Die Betrachtung der Stufen als das Tunneln in verschiedene Energieniveaus eines Quantenpunkts ist also nicht ausreichend, um das beobachtete Phänomen der Stufen in den $I(V)$ -Kurven der Inselmitte zu beschreiben.

Zusätzlich kann die Au-Insel als Teil eines Zweikontaktsystems betrachtet werden, mit der Au-Insel als kleines Partikel zwischen äußeren Elektroden. Die Elektroden entsprechen dann dem Substrat und der STM-Spitze und sind über Tunnelkontakte vom Partikel getrennt. Der Tunnelkontakt zwischen STM-Spitze und Au-Insel besteht durch den experimentellen Aufbau des STM. Der zweite Tunnelkontakt bestünde dann zwischen Au-Insel und gr.

In einem Zweikontaktsystem kommt im Tunnelverhalten der Insel dann die Coulombaufladungsenergie zum Tragen. Im Rahmen des orthodoxen Modells des SET [191–194] kann dann der Bereich zwischen -0,48 V und 0,50 V in Abb. 6.3(d), in dem die Ableitung dI/dV konstant und annähernd Null ist, als Coulomb-Blockade erklärt werden. Die Bestimmung des Spannungsintervalls der Coulomb-Blockade erfolgte aus der numerischen Ableitung dI/dV in Abb. 6.3(d) anhand des Auftretens der ersten signifikanten Maxima für $|V| > 0$, bei denen auch eine Stufe in der $I(V)$ -Kurve beobachtet wird. Durch die experimentellen Beschränkungen (Vergrößerung des Abstands Spitze-Probe durch Drift), Bandstruktureffekte und das schlechte Verhältnis von Signal und Rauschen in der numerischen Ableitung kann in einer asymmetrischen Zuordnung der Grenzen des Spannungsintervalls der Coulomb-Blockade resultieren. In der theoretischen Beschreibung des SET ist die Coulomb-Blockade symmetrisch um $V = 0$ [191–194].

Eine Coulomb-Blockade tritt auf, wenn die Coulomb-Energie nicht mehr vernachläss-

6.4. Elektronische Eigenschaften von zweidimensionalen Au-Inseln

sigbar ist gegenüber der thermischen Energie $k_B T$ [191–194]. In dem Fall dominieren Coulombladungseffekte das Tunneln [191–194]. Bei kleinen Spannungen sind Zustände mit einer Energie von $E < e^2/2C$ über der Fermi-Energie E_F nicht mehr für den Tunnelprozess zugänglich. Bei großen Spannungen wird die $I(V)$ -Kurve asymptotisch linear und mittels linearer Anpassung ergibt sich der Widerstand R mit $R = 127,6 \text{ M}\Omega$ und ein Abstand ΔV der linearen Anpassungsfunktion bei $I = 0$ vom Ursprung ($V = 0, I = 0$). Der mittlere Abstand ΔV ist $\langle \Delta V \rangle = 0,48 \text{ V}$. Die Kapazität des Zweikontaktsystems bestimmt sich damit zu $C = e/(2\Delta V) = 0,17 \cdot 10^{-18} \text{ F} = 0,17 \text{ aF}$. Eine quantitative geometrische Abschätzung der Kapazität der Au-Insel mit dem Inseldurchmesser d ist mit $C = 8\epsilon_r\epsilon_0(d/2) = 0,11 \text{ aF}$, mit $\epsilon_r = 1$ für das Vakuum, in der gleichen Größenordnung. Die beobachteten Kapazitäten sind somit klein genug, dass $e^2/2C \gg k_B T$ ist.

Neben der Ausbildung einer Coulomb-Blockade entsteht bei zwei Tunnelkontakten in Serie (Spitze-Au-Insel und Au-Insel-gr) eine Coulombtreppe durch die Quantisierung der Ladungen auf der Au-Insel.[191, 210, 219] Die Stufen in der $I(V)$ -Kurve treten bei äquidistanten Spannungsintervallen von $e/2C_{\text{Stufe}}$ auf. C_{Stufe} ist die Kapazität, die von den beiden in Reihe geschalteten Kondensatoren (Spitze-Insel und Insel-gr) die größere ist. Die Stufen entstehen durch die Öffnung zusätzlicher Tunnelkanäle aufgrund zusätzlicher Elektronen auf der Insel. Die in Abbildung 6.3(d) beobachteten Stufen in $I(V)$ bzw. die Peaks in dI/dV sind äquidistant mit einem mittleren Abstand von $\Delta V = 0,16 \text{ V}$. Das entspricht einer Kapazität $C_{\text{Stufe}} = 1 \text{ aF}$. Die Abstände der Stufen sind dabei innerhalb der experimentellen Unsicherheiten nicht von der Größe der untersuchten Goldinseln abhängig, wie der Vergleich mehrerer Au-Inseln zeigt (vgl. Anhang B).

Die Coulomb-Stufen treten aufgrund unterschiedlicher Transmissionsfaktoren und Tunnelzeiten ($R_i C_i$ mit $i = 1, 2$) auf [218]. Aus linearen Anpassungen der beobachteten Coulomb-Stufen und der asymptotischen Anpassung der $I(V)$ -Kurve außerhalb der Coulomb-Blockade (s. o.) lassen sich die Kapazitäten C_1 und C_2 , sowie die Widerstände R_1 und R_2 der beiden Kontakte abschätzen und ergeben sich zu $C_1 = 0,17 \text{ aF}$, $R_1 = 127,6 \text{ M}\Omega$ und $C_2 = 1 \text{ aF}$, $R_2 = 1,08 \text{ G}\Omega$. Die Werte sind vergleichbar mit Messungen an Liganden-stabilisierten Au-Clustern [220]. Die aus dieser Abschätzung ermittelten und um Größenordnungen voneinander abweichenden Zeiten $R_1 C_1$ und $R_2 C_2$ des Ladungsausgleichs erfüllen somit die Voraussetzungen für die Beobachtung der Coulomb-Stufen [218]. Im Fall der untersuchten Au-Inseln ist ein Tunnelkontakt der zwischen STM-Spitze und Au-Insel. Die Au-Insel selbst ist aber nicht direkt mit der Spannung verbunden, die die Potentialdifferenz zwischen Spitze und Probe im STM erzeugt, sondern nur indirekt über das gr. Durch das Tunneln zwischen Au-Insel und STM-Spitze sammeln sich Ladungen auf der Au-Insel an. Diese Ansammlung wird über den Kontakt mit dem gr ausgeglichen. Eine Möglichkeit den nicht instantanen Ladungsausgleich zwischen Au-Insel und gr zu erklären ist die Ausbildung eines Grenzflächendipols zwischen der Au-Insel und der gr-Lage. Das Tunneln durch einen Schottky-Kontakt aufgrund eines Grenzflächendipols ist bereits von Metall-Halbleiter-Kontakten bekannt [221–223].

6. Elektronische Eigenschaften von Au-Inseln in Moiré-Mustern

Zwischen Au und gr [8], anderen Kohlenstoff-Allotropen (CNT [34, 224] und Fullerenen [35]) und organischen Molekülen [36] wurde bereits in der Vergangenheit ein Potentialunterschied beobachtet. Dieser beträgt 0,05 eV für CNT [34, 224]. Einen vergleichbar großen Unterschied zeigen die Austrittsarbeiten von Au (5.1-5.47 eV [8]) und gr (4,66 eV [225]). Die größere Austrittsarbeit für Au bestimmt dabei die Richtung des Elektronentransfers vom gr zum Au [225, 226]. Allerdings ist diese Richtung des Elektronentransports nur im UHV bevorzugt [34]. Der Dirac-Punkt des gr verschiebt sich in Bezug auf die Fermi-Energie nach oben und das gr unterliegt einer p-Dotierung. Da die LDOS von gr im Vergleich mit der LDOS von Au klein ist, finden die Bandverschiebungen zum Ausgleich der Fermi-Energie fast ausschließlich im gr statt [8]. Durch den Elektronentransport wird zusätzlich zur Potentialstufe eine Grenzflächendipolschicht ausgebildet [8]. Damit wird der effektive Abstand zwischen gr und Au-Insel kleiner als der reine gr-Metall-Abstand [227].

Die Grenzflächendipolschicht ist in ihrer Stärke abhängig von der Differenz der Austrittsarbeiten von gr und Au [8]. Die oben eingeführte Austrittsarbeit für gr gilt für unbeeinflusstes gr [225]. Das Moiré-Gitter hingegen moduliert die Austrittsarbeit des gr [157]. In den *BRIDGE*-Positionen ist die Austrittsarbeit ca. 1 eV kleiner als in den *ATOP*-Positionen [157]. Dadurch vergrößert sich die Differenz der Austrittsarbeiten zwischen Au und gr und in der Folge ist auch die Grenzflächendipolschicht stärker ausgebildet. Je stärker die Grenzflächendipolschicht ist, desto mehr wird der Ladungsausgleich behindert. Einzig in den *BRIDGE*-Regionen ist die Grenzflächendipolschicht so stark ausgeprägt, dass ihr Einfluss auf den Ladungsausgleich in den $I(V)$ -Kurven als Stufen beobachtbar ist.

Eine größere Steigung der $I(V)$ -Kurven wird entweder nur in der Mitte einer Au-Insel oder am Rand beobachtet (vgl. 6.3(b) und (c)). Die Coulomb-Stufen werden nur bei Au-Inseln beobachtet, die eine größere Steigung der $I(V)$ -Kurven besitzen. Die Grenzflächendipolschicht wird über den gesamten Bereich der Au-Insel ausgebildet, variiert aber in ihrer Stärke mit dem Moiré-Gitter [8, 157]. Warum im Bereich des Rands zwar auch eine größere Steigung der $I(V)$ -Kurven, aber keine Coulomb-Stufen beobachtet werden, lässt sich mit dem Ansatz der Grenzflächendipolschicht nicht hinreichend erklären. Eine Möglichkeit ist, dass im Randbereich die Grenzflächendipolschicht nicht unmittelbar mit dem Ende der Au-Insel abbricht, sondern kontinuierlich schwächer wird. Dann kann auch im Randbereich der Au-Insel keine Coulomb-Stufen beobachtet werden, analog zu den anderen Symmetrieregion (*HCP*, *FCC* und *ATOP*) des Moiré-Gitters.

Aktuelle Experimente bestätigen Vorhersagen, dass zweidimensionales Au bzw. eine Lage Au sich anders als ein dreidimensionaler Au-Kristall verhält [228, 229]. Winkel aufgelöste Photoelektronenspektroskopie (ARPES, engl. angle-resolved photoelectron spectroscopy) an einer Monolage Au unter einer Monolage gr zeigt die Öffnung einer Bandlücke, welche auch bei halbleitenden Materialien beobachtet wird. Eine Bandlücke mit $I = 0$ und $dI/dV = 0$ in Abb. 6.3 fällt mit der Coulomb-Blockade zusammen. Anhand der STS-Messungen kann nicht unterschieden werden, ob der Bereich zwischen

6.4. Elektronische Eigenschaften von zweidimensionalen Au-Inseln

$-0,5\text{ V} \leq V \leq 0,5\text{ V}$ auf eine Bandlücke, eine Coulomb-Blockade oder eine Kombination aus beidem zurückzuführen ist. Der entscheidende Einflussfaktor für das Auftreten von Coulomb-Stufen ist die Lage der Au-Insel im Moiré-Gitter.

Der Effekt des SET erlaubt das Auftreten der Coulomb-Stufen in den $I(V)$ -Kurven in der Mitte der Au-Insel zu erklären. Ein Beitrag durch die Energieniveaus der Au-Insel als Quantenpunkt kann trotzdem nicht ausgeschlossen werden. Dieser Beitrag würde in den $I(V)$ -Kurven als Stufen beobachtbar sein, die die Coulomb-Stufen des SET überlagern. Eine solche Überlagerung wird nicht beobachtet.

Die vorliegende Arbeit reiht sich ein in Beobachtungen von Au-Inseln auf HOPG, die ebenfalls das Auftreten von SET gezeigt haben [190]. Beide Systeme (Au/gr und Au/HOPG) unterscheiden sich von klassischen SET-Systemen und existierenden Einzelelektronentransistoren durch das Fehlen einer isolierenden Schicht zwischen Au-Insel und Substrat [205, 207, 208]. Die vorliegende Arbeit und die Untersuchungen von Weber [190] zeigen experimentell, dass der Potentialunterschied durch die Grenzflächendipolschicht der entscheidende Faktor für das Auftreten von SET ist. Durch den Verzicht auf eine isolierende Schicht vereinfacht sich der Herstellungsprozess von auf SET basierenden Bauelementen einerseits und durch die Verwendung von zum Teil häufig vorkommenden Elementen, wie Kohlenstoff, ist das vorgestellte System ein guter Kandidat für nanoskalige elektronische Bauelemente. Einer weiteren Untersuchung bedarf das gegensätzliche Dotierungsverhalten der Kohlenstoffallotrope durch Au in UHV (n-Dotierung) und Normalbedingungen (p-Dotierung) [34, 224].

7. Zusammenfassung

Untersuchungen von gr auf Übergangsmetallen vergleichen häufig die Stärke der Wechselwirkung von Substrat und gr zwischen den verschiedenen Metallen. Der Vergleich erfolgt in der Regel auf Grundlage von DFT-Rechnungen. Die mittels DFT-Rechnungen gemachten Vorhersagen zur LDOS lassen sich mit experimentellen STM- und STS-Messungen vergleichen. STM-Messungen an gr auf Substraten wurden durchgeführt und der Zusammenhang der geometrischen Struktur des gr mit der elektronischen Eigenschaften wurde untersucht. Einerseits wird durch elektrostatischen Kräfte das gr deformiert. Andererseits wurde untersucht, wie periodische Deformationen die elektronischen Eigenschaften des gr variieren kann. Abschließend wurde die Anwendung des Moiré-Gitters als Schablone für nanoskalige Au-Inseln demonstriert, die SET zeigen. Die Untersuchungen dieser Arbeit zeigen, dass das Ausnutzen der besonderen Eigenschaft des gr, die Kopplung der geometrische Struktur und der elektronischen Eigenschaften, verwendet werden kann, um mit Moiré-Mustern die Eigenschaften des gr zu manipulieren.

Die kontrollierte Steuerung der elektrostatischen Kraft zwischen Spitze und gr erlaubt eine Bewegung des gr senkrecht zur Oberfläche, wenn die elektrostatische Kraft die van der Waals-Wechselwirkung des Substrats mit dem gr übersteigt. Diese Methodik kann eine Möglichkeit sein, die Stärke der Wechselwirkung des gr mit seinem Substrat experimentell zu bestimmen.

Es wurden Substrate verwendet, die unterschiedlich stark mit dem gr wechselwirken. Diese unterschiedlich starke Wechselwirkung hat wesentliche Auswirkung darauf, ob und wie viele Moiré-Domänen im gr ausgebildet werden. Moiré-Domänengrenzen wirken sich im Allgemeinen negativ auf die Leitfähigkeit der gesamten Probe aus. Der Grad der Deformation der gr-Lage durch das Moiré-Gitter ist abhängig von der Gitterkonstante des Moiré-Gitters. Je größer die Gitterkonstante umso stärker die Deformation.

Durch die Deformation variiert der Abstand zwischen gr und dem Substrat. Bei stark wechselwirkenden Substraten kommt es in den Bereichen mit kleinen Abständen dann zu einer Hybridisierung von gr-Zuständen mit den Zuständen des Rh(111). Die Voraussage von DFT-Rechnungen konnte im Rahmen dieser Arbeit experimentell beobachtet werden. Im Vergleich dazu findet bei schwach wechselwirkenden Substraten eine solche Hybridisierung nicht statt.

Die Regelmäßigkeit des Moiré-Musters macht es zu einem idealen Kandidaten, um als nanoskalige Schablone für Strukturen auf dem gr zu dienen. Es zeigte sich, dass die untersuchten Au-Inseln im Mittel dieselbe Größe wie die Gitterkonstante des Moiré-Gitters

7. Zusammenfassung

haben. Des Weiteren wird durch das Moiré-Gitter die hohe Beweglichkeit von Au soweit reduziert, dass bei Raumtemperatur die Inseln über lange Zeiträume nicht diffundieren.

Der Einfluss des Moiré-Gitters auf die elektronischen Eigenschaften beschränkt sich nicht auf das gr. Mit dem an ausgewählten Positionen im Moiré-Gitter auftretenden Coulomb-Stufen in der Spektroskopie zeigt sich, dass für das Auftreten des Einzelelektronentunnels nicht zwingend eine isolierende Schicht zwischen Au-Insel und Substrat benötigt wird. Es ist ausreichend, dass sich zwischen Au-Insel und gr eine Grenzflächendipolschicht ausbildet. Dass dieses Phänomen nicht an allen Positionen gleichermaßen auftritt, ist ein Resultat der Variation der Austrittsarbeit des gr mit der Deformation des gr durch das Moiré-Gitter. Befinden sich Bereiche der Au-Insel an den Stellen auf dem gr, an denen der Abstand zwischen gr und Substrat minimal ist, so ist die Grenzflächendipolschicht dort aufgrund einer größeren Differenz der Austrittsarbeiten von Au und gr stärker und erlaubt die Beobachtung des Einzelelektronentunnels.

Seit seiner ersten Synthese 2004 wird gr als ein Material gefördert und erforscht, welches die aktuelle Silizium-basierte Elektronik ersetzen soll und gleichzeitig nanoskalige elektronische Bauelemente realisieren kann. Demonstratoren existieren, aber eine kommerzielle Anwendung des gr findet zur Zeit noch nicht statt. Die vorliegende Arbeit leistet dahingehend einen Beitrag, dass sie zeigt, dass nanoskalige Systeme realisiert werden können, die mit dem Einzelelektronentunneln als Grundlage für nanoskalige elektronische Bauelemente bei Raumtemperatur dienen können.

A. Anhang: Bestimmung der Lage der Au-Inseln auf dem Moiré-Gitter

Zur Bestimmung der Symmetrieregion des Moiré-Gitters von $\text{gr/Rh}(111)$, an denen die Au-Inseln adsorbiert werden, wurden folgende Schritte durchgeführt: Die Skalierung der z -Achse wurde so gewählt, dass das Moiré-Gitter in den Falschfarben einen guten Kontrast hatte. Anschließend wurde ein Filter mit zweidimensionaler schnellen Fouriertransformationen so angewendet, dass nur die zum Moiré-Gitter gehörenden Reflexe ausgewählt wurden. Das resultierte in einem STM-Bild, das ausschließlich aus dem Moiré-Gitter bestand. Über diese Moiré-Gitter wurde dann ein rhomboedrisches Gitter in der Größe der Moiré-Einheitszelle gelegt. Abschließend wurde das STM-Bild des Moiré-Gitters durch das originale STM-Bild ersetzt. Die STM-Bilder der Au-Inseln mit dem zusätzlichen Gitter aus Moiré-Einheitszellen ist in Abb. A.1 dargestellt. Aus den Abb. A.1 (a)-(d) geht hervor, dass die Au-Inseln bevorzugt innerhalb einer Moiré-Einheitszelle adsorbieren. Die Abb. A.1 (a) und (d) zeigen eine Bevorzugung der einen Hälfte des Rhombus. Ob es sich dabei um die *HCP*- oder *FCC*-Regionen handelt, kann nicht bestimmt werden, da eine Unterscheidung zwischen *HCP*- oder *FCC*-Region in den STM-Bildern in Abb. A.1 nicht möglich ist.

A. Anhang: Bestimmung der Lage der Au-Inseln auf dem Moiré-Gitter

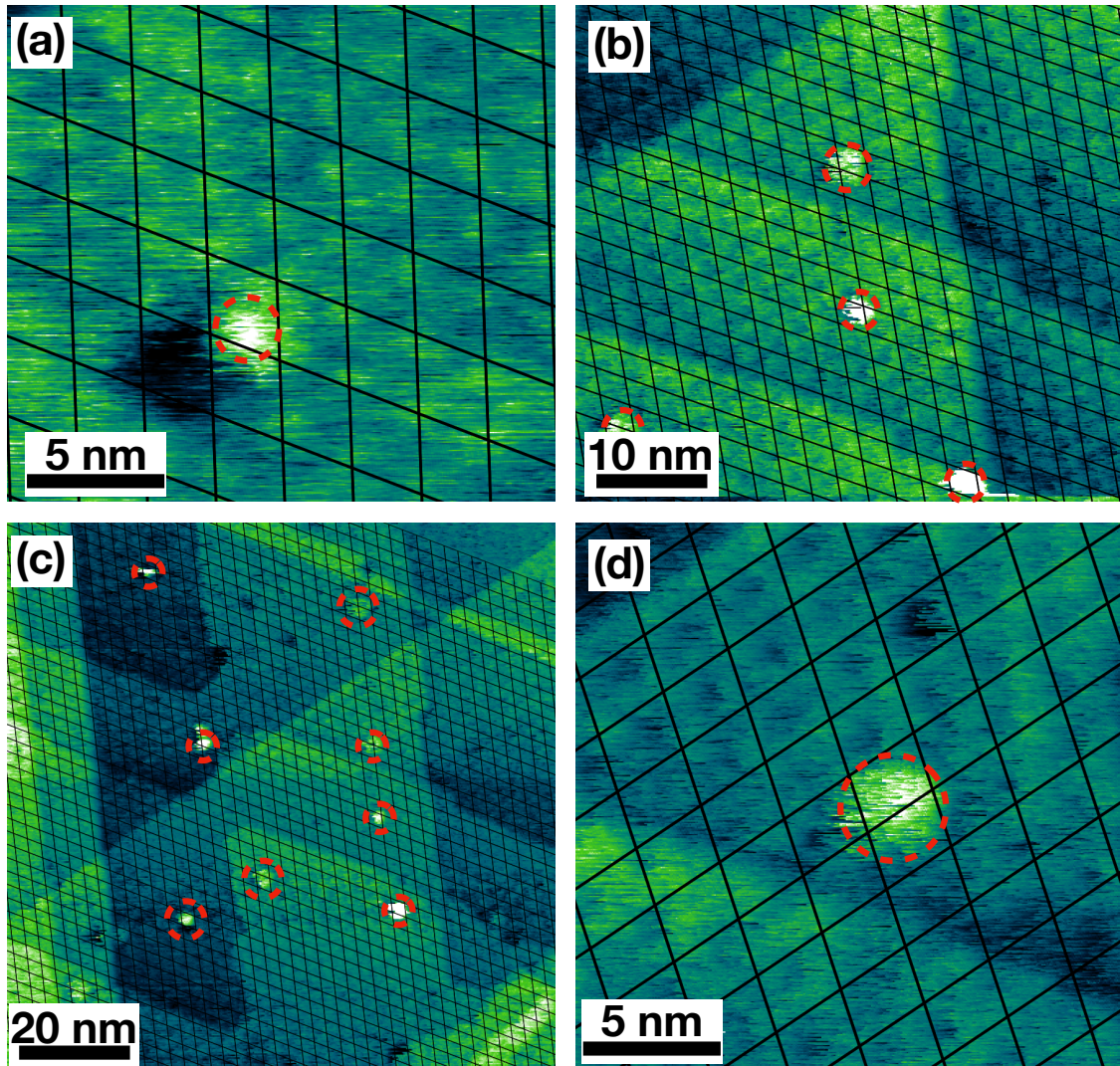


Abbildung A.1.: STM-Bilder von Au-Inseln auf dem Moiré-Gitter von gr/Rh(111). Die schwarzen Linien kennzeichnen das Moiré-Gitter. Die roten Kreise markieren die Au-Inseln. (a) Tunnelparameter: $V = 50\text{ mV}$, $I = 1,0\text{ nA}$. (b), (c) und (d) Tunnelparameter: $V = 100\text{ mV}$, $I = 0,1\text{ nA}$.

B. Anhang: Abstände der Coulomb-Stufen für Au-Inseln verschiedener Durchmesser

Es wurden verschiedene Au-Inseln mit unterschiedlichen Durchmessern untersucht. Goldinseln bei denen Coulomb-Blockade und Coulomb-Treppe in den $I(V)$ -Kurven beobachtet wurden, zeigen innerhalb der experimentelle Unsicherheiten etwa gleichgroße Abstände in der Spannung zwischen den einzelnen Stufen der Coulomb-Treppe. Die Spannungsdifferenz für eine Au-Insel mit einem Durchmesser von ca. 3 nm beträgt $\Delta V = 140 \text{ mV}$ (vgl. Abb. B.1) und die Spannungsdifferenz für eine Au-Insel mit einem kleineren Durchmesser von ca. 1,5 nm bestimmt sich zu $\Delta V = 170 \text{ mV}$ (vgl. Abb. B.2). Die gemessenen Durchmesser, Spannungsintervalle und Kapazitäten der Au-Inseln sind in Tabelle B.1 zusammengefasst.

	Insel Abb. B.1	Insel Abb. B.2
Durchmesser aus Profil	3,62 nm	1,21 nm
Durchmesser aus Gauß-Funktion (2σ)	3,94 nm	1,53 nm
Durchmesser aus Stufenfunktion	2,99 nm	-
ΔV (Fit mit Gauß-Funktion)	0,14 V	-
Kapazität (Fit)	0,57 aF	-
ΔV (arithmetischer Mittelwert)	0,137 V	0,17 V
Kapazität (Mittelwert)	0,58 aF	0,47 aF

Tabelle B.1.: Zusammenfassung der Durchmesser, Spannungsintervalle ΔV und der Kapazität der in Abb. B.1 und B.2 gezeigten Au-Inseln.

B. Anhang: Abstände der Coulomb-Stufen für Au-Inseln verschiedener Durchmesser

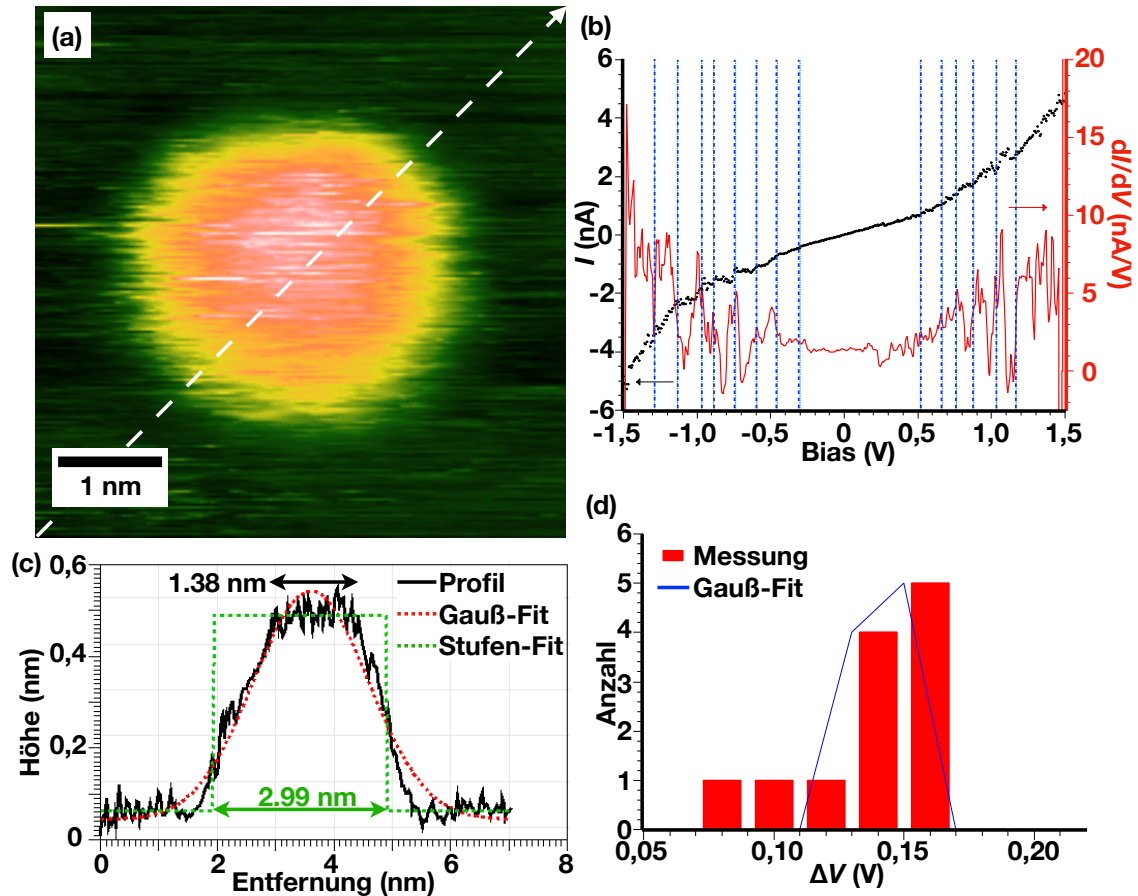


Abbildung B.1.: (a) STM-Bild einer großen Au-Isel auf gr/Rh(111). Tunnelparameter: $V = 100$ mV, $I = 0,1$ nA. (b) Spektroskopiekurve der Inselmitte: gemessene $I(V)$ -Kurve (schwarz), numerisch abgeleitete dI/dV -Kurve (rot). Die vertikalen Linien kennzeichnen die Stufen in den $I(V)$ -Kurven. (c) Höhenprofil der Au-Isel entlang des Pfeils in (a). Das Profil wurde einmal mit einer Gauß-Funktion (rot) und einer Stufenfunktion (grün) angepasst. (d) Statistische Verteilung des Spannungsintervalls zwischen den Stufen.

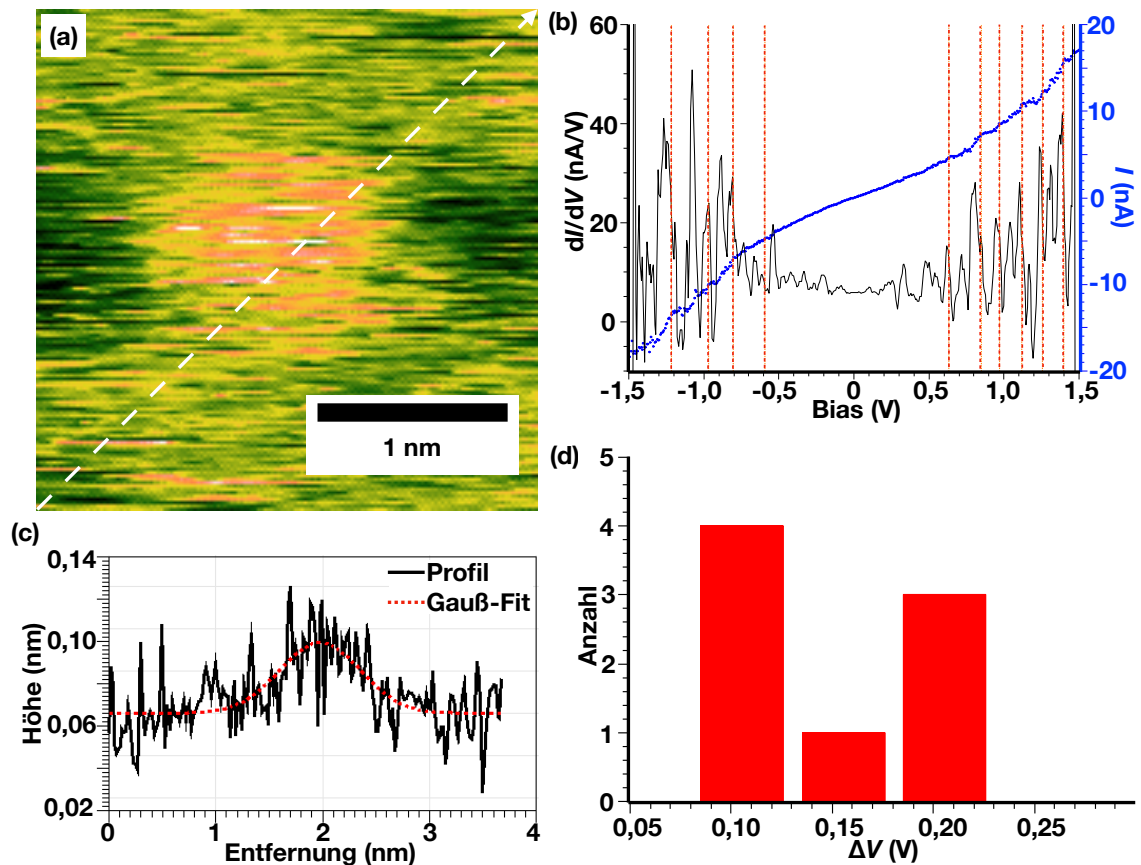


Abbildung B.2.: (a) STM-Bild einer kleinen Au-Insel auf gr/Rh(111). Tunnelparameter: $V = 100 \text{ mV}$, $I = 0,1 \text{ nA}$. (b) Spektroskopiekurve der Inselmitte: gemessene $I(V)$ -Kurve (blau), numerisch abgeleitete dI/dV -Kurve (schwarz). Die vertikalen Linien kennzeichnen die Stufen in den $I(V)$ -Kurven. (c) Höhenprofil der Au-Insel entlang des Pfeils in (a). Das Profil wurde mit einer Gauß-Funktion angepasst. (d) Statistische Verteilung des Spannungsintervalls zwischen den Stufen.

Literaturverzeichnis

- [1] A. Oberlin, M. Endo, and T. Koyama, “Filamentous growth of carbon through benzene decomposition”, *J. Cryst. Growth* **32** (1976) 335.
- [2] S. Iijima, “Helical microtubules of graphitic carbon”, *Nature* **354** (1991) 56.
- [3] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O’Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, “C₆₀: Buckminsterfullerene”, *Nature* **318** (1985) 162.
- [4] N. H. Shon and T. Ando, “Quantum Transport in Two-Dimensional Graphite System”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** (1998) 2421.
- [5] T. Ando, Y. Zheng, and H. Suzuura, “Dynamical Conductivity and Zero-Mode Anomaly in Honeycomb Lattices”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **71** (2002) 1318.
- [6] A. K. Geim and K. S. Novoselov, “The rise of graphene.”, *Nat. Mater.* **6** (2007) 183.
- [7] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, “The electronic properties of graphene”, *Rev. Mod. Phys.* **81** (2009) 109.
- [8] P. A. Khomyakov, G. Giovannetti, P. C. Rusu, G. Brocks, J. van den Brink, and P. J. Kelly, “First-principles study of the interaction and charge transfer between graphene and metals”, *Phys. Rev. B* **79** (2009) 195425.
- [9] F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, and K. S. Novoselov, “Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene”, *Nat. Mater.* **6** (2007) 652.
- [10] J. Ryu, Y. Kim, D. Won, N. Kim, J. S. Park, E.-K. Lee, D. Cho, S.-p. Cho, S. J. Kim, G. H. Ryu, H.-a.-s. Shin, Z. Lee, B. H. Hong, and S. Cho, “Fast Synthesis of High-Performance Graphene Films by Hydrogen-Free Rapid Thermal Chemical Vapor Deposition”, *ACS Nano* **8** (2014) 950.
- [11] P. Sutter, J. T. Sadowski, and E. A. Sutter, “Chemistry under Cover: Tuning Metal-Graphene Interaction by Reactive Intercalation”, *J. Am. Chem. Soc.* **132** (2010) 8175.

Literaturverzeichnis

- [12] S. Chen, L. Brown, M. Levendorf, W. Cai, S.-y. Ju, J. Edgeworth, X. Li, C. W. Magnuson, A. Velamakanni, R. D. Piner, J. Kang, J. Park, and R. S. Ruoff, “Oxidation Resistance of Graphene-Coated Cu and Cu/Ni Alloy”, *ACS Nano* **5** (2011) 1321.
- [13] J. D. Meindl, Q. Chen, and J. A. Davis, “Limits on Silicon Nanoelectronics for Terascale Integration”, *Science* **293** (2001) 2044.
- [14] C. R. Dean, A. F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, K. L. Shepard, and J. Hone, “Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics”, *Nat. Nanotechnol.* **5** (2010) 722.
- [15] Graphene Flagship. Website, 14. Januar 2019. <https://graphene-flagship.eu>.
- [16] A. K. Geim and I. V. Grigorieva, “Van der Waals heterostructures”, *Nature* **499** (2013) 419.
- [17] E. N. Voloshina, Y. S. Dedkov, S. Torbrügge, A. Thissen, and M. Fonin, “Graphene on Rh(111): Scanning tunneling and atomic force microscopies studies”, *Appl. Phys. Lett.* **100** (2012) 241606.
- [18] G. Lebanon and A. M. Bruckstein, “Designing moiré patterns”, in “Energy Minimization Methods in Computer Vision and Pattern Recognition”, M. Figueiredo, J. Zerubia, and A. K. Jain, eds., p. 185. Springer, Berlin, Heidelberg, 2001.
- [19] L. A. Ponomarenko, R. V. Gorbachev, G. L. Yu, D. C. Elias, R. Jalil, A. A. Patel, A. Mishchenko, A. S. Mayorov, C. R. Woods, J. R. Wallbank, M. Mucha-Kruczynski, B. A. Piot, M. Potemski, I. V. Grigorieva, K. S. Novoselov, F. Guinea, V. I. Fal’ko, and A. K. Geim, “Cloning of Dirac fermions in graphene superlattices”, *Nature* **497** (2013) 594.
- [20] J. Tersoff and D. R. Hamann, “Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope”, *Phys. Rev. Lett.* **50** (1983) 1998.
- [21] J. Tersoff and D. R. Hamann, “Theory of the scanning tunneling microscope”, *Phys. Rev. B* **31** (1985) 805.
- [22] B. W. Uder, “Die mechanischen Eigenschaften von freitragenden Graphen-Membranen”, PhD thesis, Universität des Saarlandes, 2018.
- [23] A. J. Pollard, E. W. Perkins, N. A. Smith, A. Saywell, G. Goretzki, A. G. Phillips, S. P. Argent, H. Sachdev, F. Müller, S. Hübner, S. Gsell, M. Fischer, M. Schreck, J. Osterwalder, T. Greber, S. Berner, N. R. Champness, and P. H. Beton,

- “Supramolecular Assemblies Formed on an Epitaxial Graphene Superstructure”, *Angew. Chem. Int. Edit.* **49** (2010) 1794.
- [24] M. Sicot, S. Bouvron, O. Zander, U. Rüdiger, Y. S. Dedkov, and M. Fonin, “Nucleation and growth of nickel nanoclusters on graphene Moiré on Rh(111)”, *Appl. Phys. Lett.* **96** (2010) 093115.
- [25] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, and A. K. Geim, “Two-dimensional atomic crystals”, *P. Natl. A. Sci.* **102** (2005) 10451.
- [26] E. J. H. Lee, K. Balasubramanian, R. T. Weitz, M. Burghard, and K. Kern, “Contact and edge effects in graphene devices”, *Nat. Nanotechnol.* **3** (2008) 486.
- [27] V. M. Karpan, G. Giovannetti, P. A. Khomyakov, M. Talanana, A. A. Starikov, M. Zwierzycki, J. van den Brink, G. Brocks, and P. J. Kelly, “Graphite and Graphene as Perfect Spin Filters”, *Phys. Rev. Lett.* **99** (2007) 176602.
- [28] V. M. Karpan, P. A. Khomyakov, A. A. Starikov, G. Giovannetti, M. Zwierzycki, M. Talanana, G. Brocks, J. van den Brink, and P. J. Kelly, “Theoretical prediction of perfect spin filtering at interfaces between close-packed surfaces of Ni or Co and graphite or graphene”, *Phys. Rev. B* **78** (2008) 195419.
- [29] Y. M. Blanter and I. Martin, “Transport through normal-metal-graphene contacts”, *Phys. Rev. B* **76** (2007) 155433.
- [30] B. Huard, N. Stander, J. A. Sulpizio, and D. Goldhaber-Gordon, “Evidence of the role of contacts on the observed electron-hole asymmetry in graphene”, *Phys. Rev. B* **78** (2008) 121402.
- [31] R. Nouchi, M. Shiraishi, and Y. Suzuki, “Transfer characteristics in graphene field-effect transistors with Co contacts”, *Appl. Phys. Lett.* **93** (2008) 152104.
- [32] A. J. M. Giesbers, G. Rietveld, E. Houtzager, U. Zeitler, R. Yang, K. S. Novoselov, A. K. Geim, and J. C. Maan, “Quantum resistance metrology in graphene”, *Appl. Phys. Lett.* **93** (2008) 222109.
- [33] S. Russo, M. Craciun, M. Yamamoto, A. Morpurgo, and S. Tarucha, “Contact resistance in graphene-based devices”, *Physica E* **42** (2010) 677.
- [34] X. Cui, M. Freitag, R. Martel, L. Brus, and P. Avouris, “Controlling Energy-Level Alignments at Carbon Nanotube/Au Contacts”, *Nano Lett.* **3** (2003) 783.
- [35] S. Veenstra, A. Heeres, G. Hadziioannou, G. Sawatzky, and H. Jonkman, “On interface dipole layers between C 60 and Ag or Au”, *Appl. Phys. A* **75** (2002) 661.

Literaturverzeichnis

- [36] N. Koch, A. Kahn, J. Ghijsen, J.-J. Pireaux, J. Schwartz, R. L. Johnson, and A. Elschner, “Conjugated organic molecules on metal versus polymer electrodes: Demonstration of a key energy level alignment mechanism”, *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 70.
- [37] U. Volmar, U. Weber, R. Houbertz, and U. Hartmann, “Electronic transport in a series of multiple arbitrary tunnel junctions”, *Physica B* **240** (1997) 38.
- [38] R. E. Smalley, “Discovering the Fullerenes”, in “Nobel Lectures, Chemistry 1996-2000”, I. Grenthe, ed., p. 89. World Scientific Publishing Co., Singapore, 2003.
- [39] H. W. Kroto, “Symmetry, Space, Stars and C₆₀”, in “Nobel Lectures, Chemistry 1996-2000”, I. Grenthe, ed., p. 44. World Scientific Publishing Co., Singapore, 2003.
- [40] R. F. Curl, “Dawn of the Fullerenes: Experiment and Conjecture”, in “Nobel Lectures, Chemistry 1996-2000”, I. Grenthe, ed., p. 11. World Scientific Publishing Co., Singapore, 2003.
- [41] K. S. Novoselov, “Nobel Lecture: Graphene: Materials in the Flatland”, *Rev. Mod. Phys.* **83** (2011) 837.
- [42] A. K. Geim, “Nobel Lecture: Random walk to graphene”, *Rev. Mod. Phys.* **83** (2011) 851.
- [43] P. R. Wallace, “The Band Theory of Graphite”, *Phys. Rev.* **71** (1947) 622.
- [44] M. I. Katsnelson, “Graphene: carbon in two dimensions”, *Mater. Today* **10** (2007) 20.
- [45] F. Bloch, “Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern”, *Z. Phys.* **52** (1929) 555.
- [46] P. A. M. Dirac, “The Quantum Theory of the Electron”, *P. Roy. Soc. A* **117** (1928) 610.
- [47] O. Klein, “Die Reflexion von Elektronen an einem Potentialsprung nach der relativistischen Dynamik von Dirac”, *Z. Phys.* **53** (1929) 157.
- [48] H. Weyl, “Gruppentheorie und Quantenmechanik”, Nachdruck Wissenschaftliche Buchgesellschaft Darmstadt 1977, Leipzig, 2 ed., 1931.
- [49] A. K. Geim and A. H. MacDonald, “Graphene: Exploring carbon flatland”, *Phys. Today* **60** (2007) 35.

- [50] V. Geringer, M. Liebmann, T. Echtermeyer, S. Runte, M. Schmidt, R. Rückamp, M. C. Lemme, and M. Morgenstern, “Intrinsic and extrinsic corrugation of monolayer graphene deposited on SiO₂”, *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 076102.
- [51] R. Peierls, “Remarks on Transition Temperatures”, *Helv. Phys. Acta* **7** (1923) 81.
- [52] R. Peierls, “Quelques propriétés typiques des corps solides”, *Annales de l’I. H. P* **5** (1935) 177.
- [53] L. Landau, “On the theory of phase transitions”, *Phys. Z. Sowjet.* **11** (1937) 26.
- [54] N. D. Mermin, “Crystalline Order in Two Dimensions”, *Phys. Rev.* **176** (1968) 250.
- [55] J. A. Venables, G. D. T. Spiller, and M. Hanbucken, “Nucleation and growth of thin films”, *Rep. Prog. Phys.* **47** (1984) 399.
- [56] M. Zinke-Allmang, L. C. Feldman, and M. H. Grabow, “Clustering on surfaces”, *Surf. Sci. Rep.* **16** (1992) 377.
- [57] J. Evans, P. Thiel, and M. Bartelt, “Morphological evolution during epitaxial thin film growth: Formation of 2D islands and 3D mounds”, *Surf. Sci. Rep.* **61** (2006) 1.
- [58] E.-A. Kim and A. H. Castro Neto, “Graphene as an electronic membrane”, *EPL* **84** (2008) 57007.
- [59] S. V. Iordanskii and A. E. Koselev, “Dislocations and localization effects in multivalley conductors”, *JETP Lett.* **41** (1985) 471.
- [60] M. Katsnelson and A. Geim, “Electron scattering on microscopic corrugations in graphene”, *Philos. T. R. Soc. A* **366** (2008) 195.
- [61] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, “Solid State Physics”, Harcourt College Publishers, Fort Worth, 1976.
- [62] M. E. Peskin and D. V. Schroeder, “An Introduction to Quantum Field Theory”, Westview Press, Reading, USA, 1995.
- [63] M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, “Chiral tunnelling and the Klein paradox in graphene”, *Nat. Phys.* **2** (2006) 620.
- [64] G. W. Semenoff, “Condensed-Matter Simulation of a Three-Dimensional Anomaly”, *Phys. Rev. Lett.* **53** (1984) 2449.
- [65] E. Fradkin, “Critical behavior of disordered degenerate semiconductors. II. Spectrum and transport properties in mean-field theory”, *Phys. Rev. B* **33** (1986) 3263.

Literaturverzeichnis

- [66] F. D. M. Haldane, “Model for a Quantum Hall Effect without Landau Levels: Condensed-Matter Realization of the ”Parity Anomaly””, *Phys. Rev. Lett.* **61** (1988) 2015.
- [67] A. M. J. Schakel, “Relativistic quantum Hall effect”, *Phys. Rev. D* **43** (1991) 1428.
- [68] J. González, F. Guinea, and M. A. H. Vozmediano, “Unconventional Quasiparticle Lifetime in Graphite”, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3589.
- [69] M. I. Katsnelson, “Zitterbewegung, chirality, and minimal conductivity in graphene”, *Eur. Phys. J. B* **51** (2006) 157.
- [70] R.-K. Su, G. G. Siu, and X. Chou, “Barrier penetration and Klein paradox”, *J. Phys. A: Math. Gen.* **26** (1993) 1001.
- [71] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films”, *Science* **306** (2004) 666.
- [72] D. S. L. Abergel, A. Russell, and V. I. Fal’ko, “Visibility of graphene flakes on a dielectric substrate”, *Appl. Phys. Lett.* **91** (2007) 063125.
- [73] J. Shelton, H. Patil, and J. Blakely, “Equilibrium segregation of carbon to a nickel (111) surface: A surface phase transition”, *Surf. Sci.* **43** (1974) 493.
- [74] M. Eizenberg and J. Blakely, “Carbon monolayer phase condensation on Ni(111)”, *Surf. Sci.* **82** (1979) 228.
- [75] C. Oshima and A. Nagashima, “Ultra-thin epitaxial films of graphite and hexagonal boron nitride on solid surfaces”, *J. Phys. Condens. Mat.* **9** (1997) 1.
- [76] B. Lang, “A LEED study of the deposition of carbon on platinum crystal surfaces”, *Surf. Sci.* **53** (1975) 317.
- [77] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-s. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. Ri Kim, Y. I. Song, Y.-J. Kim, K. S. Kim, B. Özyilmaz, J.-H. Ahn, B. H. Hong, and S. Iijima, “Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes”, *Nat. Nanotechnol.* **5** (2010) 574.
- [78] L. Banszerus, M. Schmitz, S. Engels, J. Dauber, M. Oellers, F. Haupt, K. Watanabe, T. Taniguchi, B. Beschoten, and C. Stampfer, “Ultrahigh-mobility graphene devices from chemical vapor deposition on reusable copper”, *Science Advances* **1** (2015) e1500222.

- [79] L. Lin, B. Deng, J. Sun, H. Peng, and Z. Liu, “Bridging the Gap between Reality and Ideal in Chemical Vapor Deposition Growth of Graphene”, *Chem. Rev.* **118** (2018) 9281.
- [80] X. Li, W. Cai, L. Colombo, and R. S. Ruoff, “Evolution of Graphene Growth on Ni and Cu by Carbon Isotope Labeling”, *Nano Lett.* **9** (2009) 4268.
- [81] X. Zhang, H. Li, and F. Ding, “Self-Assembly of Carbon Atoms on Transition Metal Surfaces-Chemical Vapor Deposition Growth Mechanism of Graphene”, *Adv. Mater.* **26** (2014) 5488.
- [82] K. Hermann, “Periodic overlayers and moiré patterns: theoretical studies of geometric properties”, *J. Phys. Condens. Mat.* **24** (2012) 314210.
- [83] G. C. Dong, D. W. van Baarle, M. J. Rost, and J. W. M. Frenken, “Graphene formation on metal surfaces investigated by in-situ scanning tunneling microscopy”, *New J. Phys.* **14** (2012) 053033.
- [84] G. Dong and J. W. M. Frenken, “Kinetics of Graphene Formation on Rh(111) Investigated by In Situ Scanning Tunneling Microscopy”, *ACS Nano* **7** (2013) 7028.
- [85] S. Grandthyll, S. Gsell, M. Weinl, M. Schreck, S. Hüfner, and F. Müller, “Epitaxial growth of graphene on transition metal surfaces: chemical vapor deposition versus liquid phase deposition.”, *J. Phys. Condens. Mat.* **24** (2012) 314204.
- [86] S. Gsell, M. Fischer, M. Schreck, and B. Stritzker, “Epitaxial films of metals from the platinum group (Ir, Rh, Pt and Ru) on YSZ-buffered Si(111)”, *J. Cryst. Growth* **311** (2009) 3731.
- [87] D. A. Shirley, “High-resolution x-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold”, *Phys. Rev. B* **5** (1972) 4709.
- [88] J. Yeh and I. Lindau, “Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters: $1 \leq Z \leq 103$ ”, *Atom. Data Nucl. Data* **32** (1985) 1.
- [89] A. Holtsch, T. Euwens, B. Uder, S. Grandthyll, F. Müller, and U. Hartmann, “Analysis of atomic Moiré patterns on graphene/Rh(1 1 1)”, *Surf. Sci.* **668** (2018) 107.
- [90] S. Roth, J. Osterwalder, and T. Greber, “Synthesis of epitaxial graphene on rhodium from 3-pentanone”, *Surf. Sci.* **605** (2011) L17.
- [91] S. Roth, J. Osterwalder, and T. Greber, “Corrigendum to: ”Synthesis of epitaxial graphene on rhodium from 3-pentanone” [Surf. Sci. 605 (2011) L17]”, *Surf. Sci.* **619** (2014) 119.

Literaturverzeichnis

- [92] K. Gotterbarm, W. Zhao, O. Höfert, C. Gleichweit, C. Papp, and H.-P. Steinrück, “Growth and oxidation of graphene on Rh(111)”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** (2013) 19625.
- [93] E. Voloshina, N. Berdunov, and Y. Dedkov, “Restoring a nearly free-standing character of graphene on Ru(0001) by oxygen intercalation”, *Sci. Rep.* **6** (2016) 20285.
- [94] A. Dong, Q. Fu, M. Wei, Y. Liu, Y. Ning, F. Yang, H. Bluhm, and X. Bao, “Surface Science Facile oxygen intercalation between full layer graphene and Ru (0001) under ambient conditions”, *Surf. Sci.* **634** (2015) 37.
- [95] Omicron NanoTechnology GmbH, “Instruction Manual UHV Evaporator EFM 3”, Taunusstein, version 3. ed., 2008.
- [96] Goodfellow, “www.goodfellow.com”, 2018. http://www.goodfellow.com/catalogue/GFCat4I.php?ewd_token=ges4IoCD5r2PaPu2kvNfKtcWZX6cAq&n=ppflKp1kdR9Z2raUyzlqKzIqif3OUu&ewd_urlNo=GFCatSeaRed6&Catite=AU007905&CatSearNum=5.
- [97] F. Müller, J. U. Neurohr, S. Grandthyll, A. Holtsch, B. Uder, K. Jacobs, M. Weinl, and M. Schreck, “Epitaxial Growth of Graphene on Single-Crystal Cu(111) Wafers”, in “Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry”, K. Wandelt, ed., vol. 3, p. 97. Elsevier Inc., 2018.
- [98] Graphenea, “www.graphenea.com”, 2018. <https://www.graphenea.com/collections/buy-graphene-films/products/monolayer-graphene-on-cu-4-inches?variant=51671644179>.
- [99] J. W. Suk, A. Kitt, C. W. Magnuson, Y. Hao, S. Ahmed, J. An, A. K. Swan, B. B. Goldberg, and R. S. Ruoff, “Transfer of CVD-Grown Monolayer Graphene onto Arbitrary Substrates”, *ACS Nano* **5** (2011) 6916.
- [100] R. W. Wood, “A new form of cathode discharge and the production of x -rays, together with some notes on diffraction. preliminary communication”, *Phys. Rev. (Series I)* **5** (1897) 1.
- [101] G. Wentzel, “Eine verallgemeinerung der quantenbedingungen für die zwecke der wellenmechanik”, *Z. Phys.* **38** (1926) 518.
- [102] H. A. Kramers, “Wellenmechanik und halbzahlige quantisierung”, *Z. Phys.* **39** (1926) 828.

- [103] L. Brillouin, “La mécanique ondulatoire de Schrödinger; une méthode générale de resolution par approximations successives”, *Compt. Rend. Hebd. Seances Acad. Sci.* **183** (1926) 24.
- [104] G. Gamow, “Zur Quantentheorie des Atomkernes”, *Z. Phys.* **51** (1928) 204.
- [105] R. H. Fowler and L. Nordheim, “Electron Emission in Intense Electric Fields”, *P. Roy. Soc. A* **119** (1928) 173.
- [106] J. Frenkel, “On the Electrical Resistance of Contacts between Solid Conductors”, *Phys. Rev.* **36** (1930) 1604.
- [107] G. Binnig and H. Rohrer, “Scanning tunneling microscopy”, *Helv. Phys. Acta* **55** (1982) 726.
- [108] G. Binnig and H. Rohrer, “Scanning tunneling microscopy - from birth to adolescence”, *Rev. Mod. Phys.* **59** (1987) 615.
- [109] R. Wiesendanger, “Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy Methods and Applications”, Cambridge University Press, Cambridge, 1994.
- [110] B. Voigtländer, “Scanning Probe Microscopy”, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2015.
- [111] J. Bardeen, “Tunnelling from a Many-Particle Point of View”, *Phys. Rev. Lett.* **6** (1961) 57.
- [112] J. G. Simmons, “Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film”, *J. Appl. Phys.* **34** (1963) 1793.
- [113] J. G. Simmons, “Electric Tunnel Effect between Dissimilar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film”, *J. Appl. Phys.* **34** (1963) 2581.
- [114] Omicron NanoTechnology GmbH, “The UHV AFM/STM User’s Guide”, Taunusstein, version 1. ed., 1996.
- [115] Omicron NanoTechnology GmbH, “MATRIX Technical Reference Manual”, Taunusstein, version 2.1.1 ed., 2012.
- [116] Omicron NanoTechnology GmbH, “MATRIX Control System”, Taunusstein, version 3.1 ed., 2012.
- [117] Omicron NanoTechnology GmbH, “ISE 10 Sputter Ion Source User’s Guide”, Taunusstein, version 1. ed., 2000.

Literaturverzeichnis

- [118] M. Morgenstern, D. Haude, C. Meyer, and R. Wiesendanger, “Experimental evidence for edge-like states in three-dimensional electron systems”, *Phys. Rev. B* **64** (2001) 205104.
- [119] M. Morgenstern, “Probing the Local Density of States of Dilute Electron Systems in Different Dimensions”, *Surf. Rev. Lett.* **10** (2003) 933.
- [120] F. J. Giessibl, “Advances in atomic force microscopy”, *Rev. Mod. Phys.* **75** (2003) 949.
- [121] H. Hamaker, “The London-van der Waals attraction between spherical particles”, *Physica* **4** (1937) 1058.
- [122] M. Klein and G. Schwitzgebel, “An improved lamellae drop-off technique for sharp tip preparation in scanning tunneling microscopy”, *Rev. Sci. Instrum.* **68** (1997) 3099.
- [123] C. J. Chen, “Role of tip material in scanning tunneling microscopy”, *MRS Proceedings* **159** (1989) 289.
- [124] J. P. Song, N. H. Pryds, K. Glejbøl, K. A. Mørch, A. R. Thölén, and L. N. Christensen, “A development in the preparation of sharp scanning tunneling microscopy tips”, *Rev. Sci. Instrum.* **64** (1993) 900.
- [125] H. Lemke, T. Göddenhenrich, H. P. Bochem, U. Hartmann, and C. Heiden, “Improved microtips for scanning probe microscopy”, *Rev. Sci. Instrum.* **61** (1990) 2538.
- [126] J. P. Ibe, P. P. Bey, S. L. Brandow, R. A. Brizzolara, N. A. Burnham, D. P. DiLella, K. P. Lee, C. R. K. Marrian, and R. J. Colton, “On the electrochemical etching of tips for scanning tunneling microscopy”, *J. Vac. Sci. Technol. A* **8** (1990) 3570.
- [127] T. Göddenhenrich, U. Hartmann, M. Anders, and C. Heiden, “Investigation of Bloch wall fine structures by magnetic force microscopy”, *J. Microsc.* **152** (1988) 527.
- [128] W. Kohn, “Electronic Structure of Matter - Wave functions and density functionals”, in “Nobel Lectures, Chemistry 1996-2000”, I. Grenthe, ed., p. 213. World Scientific Publishing Co., Singapore, 2003.
- [129] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects”, *Phys. Rev.* **140** (1965) A1133.
- [130] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas”, *Phys. Rev.* **136** (1964) B864.

- [131] M. Born and R. Oppenheimer, “Zur Quantentheorie der Molekeln”, *Ann. Phys.* **389** (1927) 457.
- [132] S. Mohr, L. E. Ratcliff, L. Genovese, D. Caliste, P. Boulanger, S. Goedecker, and T. Deutsch, “Accurate and efficient linear scaling DFT calculations with universal applicability”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** (2015) 31360.
- [133] J. C. Slater and G. F. Koster, “Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem”, *Phys. Rev.* **94** (1954) 1498.
- [134] G. Calogero, N. R. Papior, P. Bøggild, and M. Brandbyge, “Large-scale tight-binding simulations of quantum transport in ballistic graphene”, *J. Phys. Condens. Mat.* **30** (2018) 364001.
- [135] G. Calogero, N. R. Papior, and M. Brandbyge, “Atomistic far-field currents in graphene - how to include DFT-precision regions in large-scale tight-binding”, in “Proceedings TNT2018 (03.09.-07.09.2018), Abstract”, p. 68. Lecce, Italy, 2018.
- [136] A. Fasolino, J. H. Los, and M. I. Katsnelson, “Intrinsic ripples in graphene”, *Nat. Mater.* **6** (2007) 858.
- [137] J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth, and S. Roth, “The structure of suspended graphene sheets”, *Nature* **446** (2007) 60.
- [138] N.-C. Yeh, M. L. Teague, D. A. Boyd, M. W. Bockrath, J. Velasco, and C. N. Lau, “Scanning Tunneling Spectroscopic Studies of the Effects of Dielectrics and Metallic Substrates on the Local Electronic Characteristics of Graphene”, in “ECS Transactions”, vol. 28, p. 115. 2010.
- [139] N.-C. Yeh, M.-L. Teague, S. Yeom, B. Standley, R.-P. Wu, D. Boyd, and M. Bockrath, “Strain-induced pseudo-magnetic fields and charging effects on CVD-grown graphene”, *Surf. Sci.* **605** (2011) 1649.
- [140] F. Guinea, M. I. Katsnelson, and A. K. Geim, “Energy gaps and a zero-field quantum Hall effect in graphene by strain engineering”, *Nat. Phys.* **6** (2010) 30.
- [141] F. Guinea, M. I. Katsnelson, and M. A. H. Vozmediano, “Midgap states and charge inhomogeneities in corrugated graphene”, *Phys. Rev. B* **77** (2008) 075422.
- [142] N. Levy, S. A. Burke, K. L. Meaker, M. Panlasigui, A. Zettl, F. Guinea, A. H. C. Neto, and M. F. Crommie, “Strain-Induced Pseudo-Magnetic Fields Greater Than 300 Tesla in Graphene Nanobubbles”, *Science* **329** (2010) 544.

Literaturverzeichnis

- [143] R. Breitwieser, Y.-C. Hu, Y. C. Chao, R.-J. Li, Y. R. Tzeng, L.-J. Li, S.-C. Liou, K. C. Lin, C. W. Chen, and W. W. Pai, “Flipping nanoscale ripples of free-standing graphene using a scanning tunneling microscope tip”, *Carbon* **77** (2014) 236.
- [144] B. Uder, H. Gao, P. Kunnas, N. de Jonge, and U. Hartmann, “Low-force spectroscopy on graphene membranes by scanning tunneling microscopy”, *Nanoscale* **10** (2018) 2148.
- [145] C. H. Lui, L. Liu, K. F. Mak, G. W. Flynn, and T. F. Heinz, “Ultraflat graphene”, *Nature* **462** (2009) 339.
- [146] Y. Zhang, T. Gao, Y. Gao, S. Xie, Q. Ji, K. Yan, H. Peng, and Z. Liu, “Defect-like Structures of Graphene on Copper Foils for Strain Relief Investigated by High-Resolution Scanning Tunneling Microscopy”, *ACS Nano* **5** (2011) 4014.
- [147] P. Valerius, A. Herman, and T. Michely, “Suppression of wrinkle formation in graphene on Ir(111) by high-temperature, low-energy ion irradiation”, *Nanotechnology* **30** (2018) 085304.
- [148] B. Wang and M.-l. Bocquet, “Monolayer Graphene and h -BN on Metal Substrates as Versatile Templates for Metallic Nanoclusters”, *J. Chem. Phys. Lett.* **2** (2011) 2341.
- [149] A. B. Preobrajenski, M. L. Ng, A. S. Vinogradov, and N. Mårtensson, “Controlling graphene corrugation on lattice-mismatched substrates”, *Phys. Rev. B* **78** (2008) 073401.
- [150] A. T. N’Diaye, J. Coraux, T. N. Plasa, C. Busse, and T. Michely, “Structure of epitaxial graphene on Ir(111)”, *New. J. Phys.* **10** (2008) 043033.
- [151] J. Coraux, A. T. NDiaye, C. Busse, and T. Michely, “Structural Coherency of Graphene on Ir(111)”, *Nano Lett.* **8** (2008) 565.
- [152] L. Gao, J. R. Guest, and N. P. Guisinger, “Epitaxial Graphene on Cu(111)”, *Nano Lett.* **10** (2010) 3512.
- [153] K. Hermann, “Crystallography and Surface Structure”, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2011.
- [154] P. Zeller, X. Ma, and S. Günther, “Indexing moiré patterns of metal-supported graphene and related systems: strategies and pitfalls”, *New. J. Phys.* **19** (2017) 013015.
- [155] J. Wintterlin and M.-L. Bocquet, “Graphene on metal surfaces”, *Surf. Sci.* **603** (2009) 1841.

- [156] B. Wang, M. Caffio, C. Bromley, H. Früchtl, and R. Schaub, “Coupling Epitaxy, Chemical Bonding, and Work Function at the Local Scale in Transition Metal-Supported Graphene”, *ACS Nano* **4** (2010) 5773.
- [157] M. Iannuzzi and J. Hutter, “Comparative study of the nature of chemical bonding of corrugated graphene on Ru(0001) and Rh(111) by electronic structure calculations”, *Surf. Sci.* **605** (2011) 1360.
- [158] F. Müller, H. Sachdev, S. Hufner, A. J. Pollard, E. W. Perkins, J. C. Russell, P. H. Beton, S. Gsell, M. Fischer, M. Schreck, and B. Stritzker, “How does graphene grow? Easy access to well-ordered graphene films.”, *Small* **5** (2009) 2291.
- [159] A. Holtsch, B. W. Uder, and U. Hartmann, “Moiré Patterns of Graphene and Their Local Density of States”, in “Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry”, K. Wandelt, ed., p. 232. Elsevier Inc., 2018.
- [160] P. Lauffer, K. V. Emtsev, R. Graupner, T. Seyller, and L. Ley, “Atomic and electronic structure of few-layer graphene on SiC (0001) studied with scanning tunneling microscopy and spectroscopy”, *Phys. Rev. B* **77** (2008) 155426.
- [161] D. Alfè, S. De Gironcoli, and S. Baroni, “Reconstruction of nickel and rhodium (001) surfaces upon carbon, nitrogen or oxygen adsorptions”, *Surf. Sci.* **437** (1999) 18.
- [162] R. Laskowski, P. Blaha, and K. Schwarz, “Bonding of hexagonal BN to transition metal surfaces: An ab initio density-functional theory study”, *Phys. Rev. B* **78** (2008).
- [163] J. M. B. Lopes dos Santos, N. M. R. Peres, and A. H. Castro Neto, “Graphene Bilayer with a Twist: Electronic Structure”, *Phys. Rev. Lett.* **99** (2007) 256802.
- [164] Y. Cao, J. Y. Luo, V. Fatemi, S. Fang, J. D. Sanchez-Yamagishi, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Kaxiras, and P. Jarillo-Herrero, “Superlattice-Induced Insulating States and Valley-Protected Orbits in Twisted Bilayer Graphene”, *Phys. Rev. Lett.* **117** (2016) 116804.
- [165] S. Shallcross, S. Sharma, and O. Pankratov, “Emergent momentum scale, localization, and van Hove singularities in the graphene twist bilayer”, *Phys. Rev. B* **87** (2013) 245403.
- [166] J. M. B. Lopes dos Santos, N. M. R. Peres, and A. H. Castro Neto, “Continuum model of the twisted graphene bilayer”, *Phys. Rev. B* **86** (2012) 155449.
- [167] E. J. Mele, “Commensuration and interlayer coherence in twisted bilayer graphene”, *Phys. Rev. B* **81** (2010) 161405.

Literaturverzeichnis

- [168] E. J. Mele, “Band symmetries and singularities in twisted multilayer graphene”, *Phys. Rev. B* **84** (2011) 235439.
- [169] R. Bistritzer and A. H. MacDonald, “Moire bands in twisted double-layer graphene”, *P. Natl. A. Sci.* **108** (2011) 12233.
- [170] M. I. Katsnelson, “Graphene”, Cambridge University Press, New York, 2012.
- [171] P. Delhaes, “Graphite and Precursors”, CRC Press, 2001.
- [172] S. Dai, Y. Xiang, and D. J. Srolovitz, “Twisted Bilayer Graphene: Moiré with a Twist”, *Nano Lett.* **16** (2016) 5923.
- [173] Z. Y. Rong and P. Kuiper, “Electronic effects in scanning tunneling microscopy: Moiré pattern on a graphite surface”, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 17427.
- [174] J. Xhie, K. Sattler, M. Ge, and N. Venkateswaran, “Giant and supergiant lattices on graphite”, *Phys. Rev. B* **47** (1993) 15835.
- [175] B. Butz, C. Dolle, F. Niekil, K. Weber, D. Waldmann, H. B. Weber, B. Meyer, and E. Spiecker, “Dislocations in bilayer graphene”, *Nature* **505** (2014) 533.
- [176] S. Zhou, J. Han, S. Dai, J. Sun, and D. J. Srolovitz, “van der Waals bilayer energetics: Generalized stacking-fault energy of graphene, boron nitride, and graphene/boron nitride bilayers”, *Phys. Rev. B* **92** (2015) 155438.
- [177] K. Uchida, S. Furuya, J.-i. Iwata, and A. Oshiyama, “Atomic corrugation and electron localization due to Moiré patterns in twisted bilayer graphenes”, *Phys. Rev. B* **90** (2014) 155451.
- [178] Y. Kobayashi, K.-i. Fukui, T. Enoki, K. Kusakabe, and Y. Kaburagi, “Observation of zigzag and armchair edges of graphite using scanning tunneling microscopy and spectroscopy”, *Phys. Rev. B* **71** (2005) 193406.
- [179] R. W. Havener, Y. Liang, L. Brown, L. Yang, and J. Park, “Van Hove Singularities and Excitonic Effects in the Optical Conductivity of Twisted Bilayer Graphene”, *Nano Lett.* **14** (2014) 3353.
- [180] J. W. McClure, “Band Structure of Graphite and de Haas-van Alphen Effect”, *Phys. Rev.* **108** (1957) 612.
- [181] T. Ohta, J. T. Robinson, P. J. Feibelman, A. Bostwick, E. Rotenberg, and T. E. Beechem, “Evidence for Interlayer Coupling and Moiré Periodic Potentials in Twisted Bilayer Graphene”, *Phys. Rev. Lett.* **109** (2012) 186807.

- [182] G. Li, A. Luican, and E. Y. Andrei, “Scanning Tunneling Spectroscopy of Graphene on Graphite”, *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 176804.
- [183] M. Batzill, “The surface science of graphene: Metal interfaces, CVD synthesis, nanoribbons, chemical modifications, and defects”, *Surf. Sci. Rep.* **67** (2012) 83.
- [184] E. Miniussi, M. Pozzo, A. Baraldi, E. Vesselli, R. R. Zhan, G. Comelli, T. O. Menteş, M. A. Niño, A. Locatelli, S. Lizzit, and D. Alfè, “Thermal Stability of Corrugated Epitaxial Graphene Grown on Re(0001)”, *Phys. Rev. Lett.* **106** (2011) 216101.
- [185] D. Stradi, S. Barja, C. Díaz, M. Garnica, B. Borca, J. J. Hinarejos, D. Sánchez-Portal, M. Alcamí, A. Arnau, A. L. Vázquez de Parga, R. Miranda, and F. Martín, “Role of Dispersion Forces in the Structure of Graphene Monolayers on Ru Surfaces”, *Phys. Rev. Lett.* **106** (2011) 186102.
- [186] A. Martín-Recio, C. Martínez-Muñiz, A. J. Martínez-Galera, P. Pou, R. Pérez, and J. M. Gómez-Rodríguez, “Tug-of-war between corrugation and binding energy: revealing the formation of multiple moiré patterns on a strongly interacting graphene-metal system”, *Nanoscale* **7** (2015) 11300.
- [187] P. Merino, M. Švec, A. L. Pinardi, G. Otero, and J. A. Martín-Gago, “Strain-Driven Moiré Superstructures of Epitaxial Graphene on Transition Metal Surfaces”, *ACS Nano* **5** (2011) 5627.
- [188] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, “Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene”, *Science* **321** (2008) 385.
- [189] I. Pletikosić, M. Kralj, P. Pervan, R. Brako, J. Coraux, A. T. N’Diaye, C. Busse, and T. Michely, “Dirac Cones and Minigaps for Graphene on Ir(111)”, *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 056808.
- [190] U. Weber, “Untersuchungen zum elektronischen Transport an niedrigdimensionalen Heterosystemen”, Master’s thesis, Universität des Saarlandes, 1997.
- [191] D. V. Averin and K. K. Likharev, “Coulomb blockade of single-electron tunneling, and coherent oscillations in small tunnel junctions”, *J. Low Temp. Phys.* **62** (1986) 345.
- [192] K. Likharev, “Single-electron transistors: Electrostatic analogs of the DC SQUIDS”, *IEEE T. Magn.* **23** (1987) 1142.
- [193] K. K. Likharev, “Correlated discrete transfer of single electrons in ultrasmall tunnel junctions”, *IBM J. Res. Dev.* **32** (1988) 144.

Literaturverzeichnis

- [194] D. Averin and K. Likharev, "Single Electronics: A Correlated Transfer of Single Electrons and Cooper Pairs in Systems of Small Tunnel Junctions", in "Modern Problems in Condensed Matter Sciences", B. L. Altshuler, P. A. Lee, and R. A. Webb, eds., ch. 6, p. 173. Elsevir, 1991.
- [195] L. Chi, M. Hartig, T. Drechsler, T. Schwaack, C. Seidel, H. Fuchs, and G. Schmid, "Single-electron tunneling in au55 cluster monolayers", *Appl. Phys. A* **66** (1998) S187.
- [196] B. Wang, X. Xiao, X. Huang, P. Sheng, and J. G. Hou, "Single-electron tunneling study of two-dimensional gold clusters", *Appl. Phys. Lett.* **77** (2000) 1179.
- [197] L. Óvári, A. Berkó, G. Vári, R. Gubó, A. P. Farkas, and Z. Kónya, "The growth and thermal properties of au deposited on rh(111): formation of an ordered surface alloy", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** (2016) 25230.
- [198] Y. Xu, L. Semidey-Flecha, L. Liu, Z. Zhou, and D. Wayne Goodman, "Exploring the structure and chemical activity of 2-D gold islands on graphene moiré/Ru(0001)", *Faraday Discuss.* **152** (2011) 267.
- [199] E. Bauer, "Phänomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberflächen. I", *Z. Kristallogr.* **110** (1958) 372.
- [200] M. Zhou, A. Zhang, Z. Dai, Y. P. Feng, and C. Zhang, "Strain-Enhanced Stabilization and Catalytic Activity of Metal Nanoclusters on Graphene", *J. Phys. Chem. C* **114** (2010) 16541.
- [201] H. Zhou, F. Yu, M. Chen, C. Qiu, H. Yang, G. Wang, T. Yu, and L. Sun, "The transformation of a gold film on few-layer graphene to produce either hexagonal or triangular nanoparticles during annealing", *Carbon*, 2013.
- [202] A. T N'Diaye, M. Engler, C. Busse, D. Wall, N. Buckanie, F.-J. Meyer zu Heringdorf, R. van Gastel, B. Poelsema, and T. Michely, "Growth of graphene on Ir(111)", *New. J. Phys.* **11** (2009) 023006.
- [203] G. V. Samsonov, *Mechanical Properties of the Elements*, p. 387. Springer US, Boston, MA, 1968.
- [204] F. Huber, S. Matencio, A. J. Weymouth, C. Ocal, E. Barrena, and F. J. Giessibl, "Intramolecular Force Contrast and Dynamic Current-Distance Measurements at Room Temperature", *Phys. Rev. Lett.* **115** (2015) 066101.
- [205] R. I. Shekhter, "Zero anomalies in the resistance of a tunnel junction containing metallic inclusions in the oxide layer", *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **63** (1972) 747.

- [206] I. O. Kulik and I. Shekhter, “Kinetic phenomena and charge discreteness effects in granulated media”, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **68** (1975) 308.
- [207] C. Schönenberger, H. van Houten, H. C. Donkersloot, A. M. T. van der Putten, and L. G. J. Fokkink, “Single-electron tunneling up to room temperature”, *Phys. Scripta* **T45** (1992) 289.
- [208] C. Schönenberger, H. van Houten, and H. C. Donkersloot, “Single-Electron Tunnelling Observed At Room Temperature by Scanning-Tunnelling Microscopy”, *EPL* **20** (1992) 249.
- [209] H. Grabert and M. H. Devoret, eds., “Single Charge Tunneling”, Springer US, Boston, MA, 1992.
- [210] K. Mullen, E. Ben-Jacob, R. C. Jaklevic, and Z. Schuss, “I - V characteristics of coupled ultrasmall-capacitance normal tunnel junctions”, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 98.
- [211] B. Laikhtman, “Current-voltage characteristic of double normal tunnel junctions”, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 2731.
- [212] J.-C. Wan, K. A. McGreer, L. I. Glazman, A. M. Goldman, and R. I. Shekhter, “Two-state approximation in the Coulomb-blockade theory: Simple analytical results for a double-tunnel junction”, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 9381.
- [213] R. T. Tung, “The physics and chemistry of the schottky barrier height”, *Appl. Phys. Rev.* **1** (2014) 011304.
- [214] H.-J. Chuang, X. Tan, N. J. Ghimire, M. M. Perera, B. Chamlagain, M. M.-C. Cheng, J. Yan, D. Mandrus, D. Tománek, and Z. Zhou, “High Mobility WSe₂ p - and n - Type Field-Effect Transistors Contacted by Highly Doped Graphene for Low-Resistance Contacts”, *Nano Lett.* **14** (2014) 3594.
- [215] Y. Liu, H. Wu, H.-C. Cheng, S. Yang, E. Zhu, Q. He, M. Ding, D. Li, J. Guo, N. O. Weiss, Y. Huang, and X. Duan, “Toward Barrier Free Contact to Molybdenum Disulfide Using Graphene Electrodes”, *Nano Lett.* **15** (2015) 3030.
- [216] T. Georgiou, R. Jalil, B. D. Belle, L. Britnell, R. V. Gorbachev, S. V. Morozov, Y.-j. Kim, A. Gholinia, S. J. Haigh, O. Makarovskiy, L. Eaves, L. A. Ponomarenko, A. K. Geim, K. S. Novoselov, and A. Mishchenko, “Vertical field-effect transistor based on graphene-WS₂ heterostructures for flexible and transparent electronics”, *Nat. Nanotechnol.* **8** (2013) 100.

Literaturverzeichnis

- [217] W. J. Yu, Z. Li, H. Zhou, Y. Chen, Y. Wang, Y. Huang, and X. Duan, “Vertically stacked multi-heterostructures of layered materials for logic transistors and complementary inverters”, *Nat. Mater.* **12** (2013) 246.
- [218] U. Hartmann, “Nanostrukturforschung und Nanotechnologie”, Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, München, 2012.
- [219] J. B. Barner and S. T. Ruggiero, “Observation of the Incremental Charging of Ag Particles by Single Electrons”, *Phys. Rev. Lett.* **59** (1987) 807.
- [220] H. Zhang, H. Grzeschik, P. Sarkar, M. Springborg, and U. Hartmann, “Energy-Level Splitting of Ligand-Stabilized Au₅₅ Clusters Observed by Low-Temperature Scanning Tunneling Spectroscopy”, *AIP Conf. Proc.* **696** (2003) 795.
- [221] A. Yu, “Electron tunneling and contact resistance of metal-silicon contact barriers”, *Solid-State Electron.* **13** (1970) 239.
- [222] A. T. Hanbicki, O. M. J. van ât Erve, R. Magno, G. Kioseoglou, C. H. Li, B. T. Jonker, G. Itskos, R. Mallory, M. Yasar, and A. Petrou, “Analysis of the transport process providing spin injection through an fe/algaas schottky barrier”, *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 4092.
- [223] P. Gu  ret, N. Blanc, R. Germann, and H. Rothuizen, “Confinement and single-electron tunneling in schottky-gated, laterally squeezed double-barrier quantum-well heterostructures”, *Phys. Rev. Lett.* **68** (1992) 1896.
- [224] T. M  lin, M. Zdrojek, and D. Brunel, “Electrostatic Force Microscopy and Kelvin Force Microscopy as a Probe of the Electrostatic and Electronic Properties of Carbon Nanotubes”, in “Scanning Probe Microscopy in Nanoscience”, B. Bhushan, ed., p. 89. Springer, Berlin Heidelberg, 2009.
- [225] B. Shan and K. Cho, “First Principles Study of Work Functions of Single Wall Carbon Nanotubes”, *Phys. Rev. Lett.* **94** (2005) 236602.
- [226] Z. Luo, L. A. Somers, Y. Dan, T. Ly, N. J. Kybert, E. J. Mele, and A. T. C. Johnson, “Size-Selective Nanoparticle Growth on Few-Layer Graphene Films”, *Nano Lett.* **10** (2010) 777.
- [227] G. Giovannetti, P. A. Khomyakov, G. Brocks, V. M. Karpan, J. van den Brink, and P. J. Kelly, “Doping Graphene with Metal Contacts”, *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008) 026803.
- [228] F.-c. Chuang, W.-h. Lin, and Z.-q. Huang, “Electronic structures of an epitaxial graphene monolayer on SiC (0001) after gold intercalation : a first-principles study”, *Nanotechnology* **22** (2011) 275704.

- [229] S. Forti, U. Starke, and C. Coletti, “Two-dimensional semiconducting Gold”, in “Proceedings TNT2018 (03.09.-07.09.2018), Abstract”, p. 44. Lecce, Italy, 2018.

Danksagungen

Ich möchte mich bei Prof. Dr. Uwe Hartmann bedanken, der mir die Gelegenheit gab, mich in ein neues und spannendes Fachgebiet einzuarbeiten und zu erforschen. Ich möchte mich auch für die anregenden Diskussionen und die Unterstützung meiner Arbeit bedanken.

Mein besonderer Dank gilt Bernd Uder und Tobias Euwens für die Zusammenarbeit an den UHV-STMs und die gemeinsame Überwindung von Problemen. Ich danke im Besonderen Frank Müller und Samuel Grandthyll für die Bereitstellung von Proben, die es mir ermöglichten, meine Untersuchungen zu beginnen. Weiterhin danke ich für die Zusammenarbeit, die gegenseitigen Diskussionen und die Anleitung zur Graphenherstellung. Ich danke Stefan Gsell, Michael Weigl und Matthias Schreck von der Universität Augsburg für die Herstellung und zur Verfügungstellung der Rhodiumsubstrate. Ich danke Jürgen Pohla von der mechanischen Werkstatt für die Anfertigung der speziellen UHV-Komponenten. Weiterer Dank gilt dem Service-Team der Firma ScientaOmicron GmbH für die Unterstützung bei technischen Problemen mit der UHV-Kammer und den STMs.

Ich bedanke mich bei den Mitgliedern der Arbeitsgruppe von Prof. Hartmann; insbesondere bei Dr. Haibin Gao, Hussein Shanak, Wolf-Rüdiger Hannes, Per Löthmann und Marco Menninger.

Ich möchte mich bei meiner Familie für die Unterstützung bedanken.

